

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] (a) Solid-state Ia or the compound Ib which acts as a cathode ingredient of an electrochemistry cel, Or it is mixture with the compound Ic which acts as an anode ingredient of an electrochemistry cel, Solid-state Ia and Compound Ib, or Compound Ic. In the end and/or side location of the pigment (I) of under 0 - 1 mass % with a primary particle size of 5nm - 100 micrometers, and the (b) (IIa) chain, heat and/or UV irradiation The polymer of 1 - 100 mass % which is alike and contains the reaction radical (RG) in which crosslinking reaction is more possible Or copolymer (IIa) (IIb) One or more kinds of 0 - 99 mass % which does not contain a reaction radical (RG) at all Constituent which exceeds 99 mass % containing a polymer or a copolymer (IIb), and contains the polymeric materials (II) to 100 mass %.

[Claim 2] It has at least one reaction radical RGa with Polymer IIa able to draw out hydrogen by the triplet excitation state by use of an elevated temperature and/or UV light in the end and/or flank location of a chain. Furthermore, the constituent according to claim 1 with which all polymer molecules have at least one reaction radical RGa and one reaction radical RGb on the average in the end and/or flank location of a chain including RGa and at least one reaction radical RGb of \*\*\*\*\* unlike RGa.

[Claim 3] The constituent containing the reaction radical RGa which Polymer IIa is the polymer or copolymer of acrylate or meta-acrylate, and has a benzophenone unit, and the reaction radical RGb which has a dihydrodicyclopentadiene unit according to claim 1 or 2. [Claim 4]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-522872

(P2002-522872A)

(43) 公表日 平成14年7月23日 (2002.7.23)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
H 0 1 M 4/62		H 0 1 M 4/62	Z 4 J 0 0 2
C 0 8 F 20/10		C 0 8 F 20/10	4 J 1 0 0
C 0 8 L 33/04		C 0 8 L 33/04	5 H 0 2 1
101/00		101/00	5 H 0 2 9
101/02		101/02	5 H 0 5 0
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 83 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-563699(P2000-563699)  
(86) (22) 出願日 平成11年8月6日(1999.8.6)  
(85) 翻訳文提出日 平成13年2月6日(2001.2.6)  
(86) 国際出願番号 P C T / E P 9 9 / 0 5 7 0 2  
(87) 国際公開番号 W O 0 0 / 0 8 0 6 8  
(87) 国際公開日 平成12年2月17日(2000.2.17)  
(31) 優先権主張番号 1 9 8 3 5 6 1 5 . 3  
(32) 優先日 平成10年8月6日(1998.8.6)  
(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

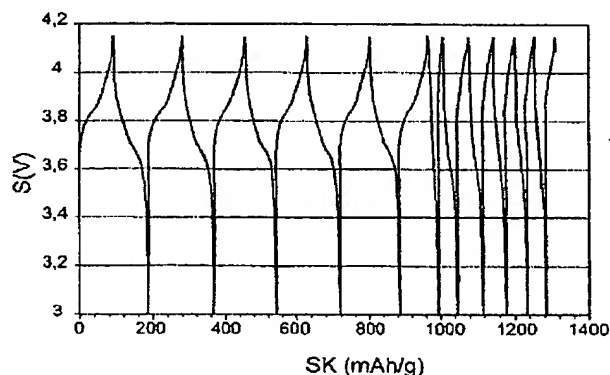
(71) 出願人 ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャ  
フト  
ドイツ連邦共和国, ルートヴィッヒスハー  
フェン カーラーボッシュューストラーセ  
38  
(72) 発明者 メーヴァルト, ヘルムート  
ドイツ, D-76855, アンヴァイラー, マ  
ルクヴァルトシュトラーセ, 16  
(72) 発明者 デター, ゲールハルト  
ドイツ, D-67067, ルートヴィッヒスハー  
フェン, ウングシュタイナー, シュトラ  
ーセ, 18  
(74) 代理人 弁理士 江藤 聡明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学セルに適する組成物

## (57) 【要約】

(a) 固体 I a、または電気化学セルのカソード材料として作用する化合物 I b、または電気化学セルのアノード材料として作用する化合物 I c、または固体 I a と化合物 I b または化合物 I c との混合物である、一次粒径 5 nm ~ 100 μm の、0 ~ 1 質量% 未満のピグメント (I)、および (b) (I I a) 鎖の末端および/または側方位置に、熱および/または UV 照射により架橋反応可能な反応基 (R G) を含む、1 ~ 100 質量% の重合体または共重合体 (I I a) と、(I I b) 反応基 (R G) を全く含まない、0 ~ 99 質量% の 1 種類以上の重合体または共重合体 (I I b) と、を含む、99 質量% を超過し、100 質量% までの高分子材料 (I I) を含む組成物。



**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 (a) 固体 I a、または電気化学セルのカソード材料として作用する化合物 I b、または電気化学セルのアノード材料として作用する化合物 I c、または固体 I a と化合物 I b または化合物 I c との混合物である、一次粒径 5 nm～100 μm の、0～1 質量%未満のピグメント (I)、および

(b) (I I a) 鎖の末端および/または側方位置に、熱および/または UV 照射により架橋反応可能な反応基 (R G) を含む、1～100 質量%の重合体または共重合体 (I I a) と、

(I I b) 反応基 (R G) を全く含まない、0～99 質量%の1種類以上の重合体または共重合体 (I I b) と、

を含む、99 質量%を超過し、100 質量%までの高分子材料 (I I)、を含む組成物。

【請求項2】 重合体 I I a が、鎖の末端および/または側部位置に、高温および/または UV 光の使用により三重項励起状態で水素を引き抜くことが可能な少なくとも1個の反応基 R G a を有し、更に鎖の末端および/または側部位置に、R G a とは異なり、R G a と共反応性の少なくとも1個の反応基 R G b とを含み、全重合体分子が平均的に少なくとも1個の反応基 R G a および1個の反応基 R G b を有する、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 重合体 I I a がアクリラートまたはメタアクリラートの重合体または共重合体であり、ベンゾフェノン単位を有する反応基 R G a と、ジヒドロシクロペンタジエン単位を有する反応基 R G b を含む、請求項1または2に記載の組成物。

【請求項4】 重合体 I I b が、塩化ビニル、アクリロニトリルおよびフッ化ビニリデンの重合体または共重合体、塩化ビニルと塩化ビニリデンの共重合体、塩化ビニルとアクリロニトリルの共重合体、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの併用、フッ化ビニリデンと、ヘキサフルオロプロピレンと、フッ化ビニル、テトラフルオロエチレンおよびトリフルオロエチレンから選択される化合物との三元共重合体、およびポリウレタン、ポリ THF、ポリエチレンオキシド、溶剤溶性ポ

リオレフィンおよびこれらの共重合体、ポリビニルピロリドン、および重合体 I I a とは異なるポリアクリラートから選択される、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 5】 重合体 I I a が、請求項 3 に記載の定義による重合体であり、重合体 I I b がフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体である、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 6】 少なくとも 1 層の、化合物 I b または化合物 I c を含有する請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の組成物を含む第一の層と、少なくとも 1 層の、固体 I a を含有し、化合物 I c および I b を含有しない請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の第二の層を含む複合素子。

【請求項 7】 請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の組成物または請求項 6 に記載の複合素子を、固体電解質、セパレーター、電極、センサー、エレクトロクロミックウインドウ、ディスプレイ、キャパシター、イオン伝導性フォイルまたは機載バッテリー、静止装置用バッテリー、装置バッテリー、または電気装置用バッテリーを製造するために使用する方法。

【請求項 8】 請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の組成物または請求項 6 に記載の複合素子を含む、固体電解質、セパレーター、電極、センサー、エレクトロクロミックウインドウ、ディスプレイ、キャパシター、イオン伝導性フォイルまたは機載バッテリー、静止装置用バッテリー、装置バッテリー、または電気装置用バッテリー。

【請求項 9】 請求項 8 に記載の固体電解質、セパレーターもしくは電極、またはこれらの 2 種類以上の組合わせを含む電気化学セル。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

本発明は、リチウムイオンを含む電解質を用いた電気化学セル用に特に適する組成物、その、固体電解質、セパレーターおよび電極中での、または固体電解質、セパレーターおよび電極中としての使用法、この種の組成物を含有する、固体電解質、セパレーター、電極、センサー、エレクトロクロミックウインドウ、ディスプレイ、キャパシター（コンデンサー）、イオン伝導性フィルム、およびこれらの固体電解質、セパレーターおよび／または電極を含む電気化学セルに関する。

## 【0002】

電気化学において、特に再充電可能な電池（セル）が、例えば"Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" 第5版、第A3巻、VCH Verlagsgesellschaft mbH、ワインハイム、1985、343-397ページに記載されているように、一般に公知である。

## 【0003】

これらの電池のうち、リチウム電池およびリチウムイオン電池は、その高いエネルギー貯蔵密度により、特に二次電池としては特別の地位を占めている。

## 【0004】

この種の電池はアノードに、特に、"Ullmann"について上述したように、リチウム化マンガン、コバルト、バナジウムまたはニッケル混合酸化物を含み、化学量論的に単純な場合には、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiV}_2\text{O}_5$  または  $\text{LiNiO}_2$  のように記載される。これらの混合酸化物は、リチウムイオンを例えばグラファイトなどのように格子に組み込むことが可能な化合物と可逆的に反応する。この反応ではリチウムイオンが結晶格子から外れることにより、マンガン、コバルトまたはニッケルイオンなどの金属イオンが結晶格子中で酸化される。この反応は、リチウムイオンを取り込む化合物、例えばアノード材料と、リチウム含有混合物酸化物、例えばカソード材料を、電解質を通し、リチウムイオンを混合酸化物からアノード材料に移行させることにより分離する（充電操作）。

## 【0005】

リチウムイオンの可逆的貯蔵に適する化合物を、通常は、結合剤によりドレイン電極に固定する。

【0006】

電池の充電の間、外部電圧源を電子が流通し、リチウムカチオンが電極を通過してアノード材料に到達する。この電池を使用する間、リチウムカチオンが電解質中を流動するため、電子がアノード材料からカソード材料に稼動抵抗を通過して流動する。

【0007】

電気化学セルにおける短絡を回避するために、電氣的に絶縁性であるが、リチウムカチオン透過性の層を二電極間に配置する。これは、いわゆる固体電解質であっても、慣用のセパレーターであってもよい。

【0008】

公知のように、固体電解質およびセパレーターは、解離可能なリチウムカチオン含有化合物が導入された、リチウムイオン伝導性を向上させるための担体材料を含み、更に、一般的には溶媒等の添加剤も含むものである。

【0009】

米国特許第5296318号、同第5429891号明細書は、例えばフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロペンの共重合体を担体材料として用いることを提案している。しかしながら、この種の高耐性の（共）重合体の使用には多数の不都合な点が伴う。

【0010】

この種の重合体は高価であるのみならず、溶解も困難である。更に、この重合体のリチウムカチオン伝導性が比較的低いことにより、電池の抵抗が増大し、結果的には、通常 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 等のリチウムカチオン含有化合物と、エチレンカルボナートまたはプロピレンカルボナート等の有機溶媒から構成される電解質が、製造の時点で既に絶縁層に付加されていることとなる（米国特許第5296318号、同第5429891号明細書）。更にこの種の重合体は、例えば高割合の可塑剤、例えばフタル酸ジ-n-ブチル、および、発熱性シリカを用いて初めて加工可能となる。これは第一に十分な皮膜形成特性

、電解質層の凝集、および電極層相互の結合性を得、第二にリチウムカチオンの十分な伝導性と透過性を確実に得るために添加されるものである。可塑剤は、この電池が使用される前に、アノード、固体電解質、セパレーター層、およびカソード層から構成される積層体から抽出工程により定量的に除去されなければならない、これを工業規模で実施することは高価であり、極めて困難である。

### 【0011】

WO97/37397は、

a) 一次粒径5 nm～20 μmの、1～95質量%の固体ⅠⅠⅠ、好ましくは塩基性固体ⅠⅠⅠ、および

b) 以下の成分b 1) およびb 2) の重合により得られた、5～99質量%の重合体組成物ⅠⅤ、すなわち、

b 1) 重合体組成物ⅠⅤに対して5～100質量%の、

a) カルボン酸またはスルホン酸、またはこれらの誘導体、またはこれらの2種類以上のまたは混合物と反応可能な少なくとも1種類の化合物ⅤⅠ、および、

b) 化合物ⅠⅤ、または少なくとも1種類のフリーラジカル重合性官能基を有するカルボン酸またはスルホン酸(ⅤⅠⅠ)、またはこれらの誘導体またはこれら2種類以上の混合物の少なくとも1 mol/mol、

の縮合生成物Ⅴと、

b 2) 重合体組成物ⅠⅤに対して0～95質量%の、主鎖または側鎖にポリエーテルセグメントを含む、平均分子量(数平均)5000以上の他の化合物ⅤⅠⅠⅠと、

の重合により得られる、5～99質量%の重合体組成物ⅠⅤ(b)から構成される混合物ⅠⅠaを含む混合物Ⅰaであって、混合物Ⅰa中の混合物ⅠⅠaの質量割合が1～100質量%である、混合物Ⅰaに関する。

### 【0012】

同文献に記載されている組成物は、特に電気化学セルにおいて用いられる場合、例えば優れた耐短絡性、高い機械安定性、良好な加工性能等を既に有するが、同組成物の使用には、実際のフォイル製造、もしくはキャストフォイル等の製造

における光架橋工程を、不活性ガス条件下で行うことが、一般的に要求される。

### 【0013】

電気化学セルに用いられる更に改良された組成物、特に、不活性ガス条件を用ず、良好に加工可能な組成物が、ドイツ特許出願公開第19819752号公報に記載されている。すなわち、同公報は、

(a) 固体 I a、または電気化学セルのカソード材料として作用する化合物 I b、または電気化学セルのアノード材料として作用する化合物 I c、または固体 I a と化合物 I b または化合物 I c との混合物である、一次粒径 5 nm ~ 100  $\mu$  m の、1 ~ 99 質量% のピグメント (I)、および

(b) (I I a) 鎖の末端および/または側方位置に、熱および/または UV 照射により架橋可能な反応基 (R G) を含む、1 ~ 100 質量% の重合体または共重合体 (I I a) と、

(I I b) 反応基 (R G) を全く含まない、0 ~ 99 質量% の 1 種類以上の重合体または共重合体 (I I b) と、  
を含む、1 ~ 99 質量% の高分子材料 (I I)、  
を含む組成物に関するものである。

### 【0014】

更に詳細な研究により、ここでの論議の対象である更に優れた組成物と、高度な多孔性メンブランが、ドイツ特許出願公開第19819752号公報に記載の組成物のピグメント割合を大幅に低減させた場合に得られることがわかった。

### 【0015】

従って、本発明は、

(a) 固体 I a、または電気化学セルのカソード材料として作用する化合物 I b、または電気化学セルのアノード材料として作用する化合物 I c、または固体 I a と化合物 I b または化合物 I c との混合物である、一次粒径 5 nm ~ 100  $\mu$  m の、0 ~ 1 質量% 未満のピグメント (I)、および

(b) (I I a) 鎖の末端および/または側方位置に、熱および/または UV 照射により架橋可能な反応基 (R G) を含む、1 ~ 100 質量% の重合体または共重合体 (I I a) と、



(I I b) 反応基 (R G) を全く含まない、0～99質量%の1種類以上の重合体または共重合体 (I I b) と、  
を含む、99質量%を超過し、100質量%までの高分子材料 (I I) を含む、  
組成物に関する。

**【0016】**

新規組成物は、以下の驚くべき特性を有する。

**【0017】**

ピグメントが、低割合のピグメント (I) のみを含むか、もしくは全く含まないにもかかわらず、組成物は高活性を有し、機械的に安定である。この材料は、リチウムイオンバッテリーにおける使用に極めて適するイオン伝導性重合体電解質組成物として非常に好ましく用いられる。充填剤を全く含まないか、低割合のみ含む場合にも、リチウムイオンバッテリーに適する高度に多孔質のメンブランを得ることができる。

**【0018】**

ピグメント (I) を低割合で用いるか、またはこれを全く使用しない場合には、透明のフォイル、例えば固体電解質フォイルの製造が可能となる。これはエレクトロクロミック・ウインドウで、特に好ましく用いられるものである。

**【0019】**

キャストフォイルの製造における光架橋工程に、不活性条件が必要とされない。

**【0020】**

本発明の組成物から得られたフォイルの機械特性は、重合体 (I I a) の組成のみにより硬質／脆性から軟質／弾性まで制御可能である。

**【0021】**

重合体 (I I b) を用いることにより、得られたフォイルが熱可塑性となり、更に助剤を添加することなく、および／または加圧下の室温で、活性電極上に直接積層できる。

**【0022】**

高割合でピグメントを含む組成物と比較して、本発明の組成物は向上した機械

特性を有する。

【0023】

本発明の組成物の高分子材料は化学的に不活性であり、光や空気の不存在下に貯蔵する必要がない。

【0024】

更に、本発明について詳細に説明する。

【0025】

ピグメント I の例は、周期表第 I、II、III または IV 主族または第 IV 副族から選択される元素の、酸化物、混合酸化物、炭酸塩、ケイ酸塩、硫酸塩、リン酸塩、アミド、イミド、窒化物および炭化物から選択される無機固体、好ましくは無機塩基性固体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ化ポリビニリデン、ポリアミド、ポリイミドから選択される重合体、この種の重合体を含む固体分散体、ガラス紛、ガラスナノ粒子、例えば Monosper (登録商標) (Merck 社)、ガラスマイクロ粒子、例えば Spheriglas (登録商標) (Potters-Ballotini)、ナノホイスキー、およびこれら 2 種類以上の混合物、から選択される固体 Ia であり、これにより固体電解質および／またはセパレーターとして使用可能な組成物が得られる。

【0026】

この具体例として、特に以下の物質を挙げる。酸化物、例えば二酸化シリコン、酸化アルミニウム、酸化マグネシウムまたは酸化チタン、混合酸化物、例えばシリコン、カルシウム、アルミニウム、マグネシウムまたはチタンの各元素の混合酸化物、ケイ酸塩、例えばはしご形ケイ酸塩、鎖状ケイ酸塩、シート状ケイ酸塩、棒状ケイ酸塩、例えばタルク、パイロフィライト、白雲母、金雲母、角閃石、ネソケイ酸塩、輝石、ソーケイ酸塩、ゼオライト、長石、ウォラストナイト、特に疎水化ウォラストナイト、雲母および層状ケイ酸塩、硫酸塩、例えばアルカリ金属およびアルカリ土類金属のケイ酸塩、炭酸塩、例えばアルカリ金属およびアルカリ土類金属の炭酸塩、例えば炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウムまたは炭酸リチウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、リン酸塩、例えばリン灰石、アミド、イミド、窒化物、炭化物、重合体、例えばポリエチレン、

ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ化ポリビニリデン、ポリアミド、ポリイミドまたは他の熱可塑性プラスチック、熱硬化性プラスチック、マイクロゲル、架橋重合体粒子、例えばAgfaper1（登録商標）、固体分散体、特に上述の重合体を含むもの、およびこの様な固体の2種類以上の混合物。

### 【0027】

本発明で用いられる不活性固体Iaは、Liイオンを伝導する無機固体であってもよく、Liイオンを伝導する無機塩基性固体であるのが好ましい。

### 【0028】

この例としては、ホウ酸リチウム、例えば $\text{Li}_4\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_3(\text{BO}_2)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiBO}_2$ （これらのxは0~20の数値をとり得る）、アルミン酸リチウム、例えば $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiAlO}_2$ 、アルミノケイ酸リチウム、例えばリチウム含有ゼオライト、長石、准長石、層状ケイ酸塩、イノケイ酸塩、および特に $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ （リチア輝石）、 $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ （petullite）、 $\text{LiAlSiO}_4$ （eucryptite）、雲母、例えば $\text{K}[\text{Li}, \text{Al}]_3[\text{AlSi}_4\text{O}_{10}(\text{F-OH})_2]$ 、 $\text{K}[\text{Li}, \text{Al}, \text{Fe}]_3[\text{AlSi}_4\text{O}_{10}(\text{F-OH})_2]$ 、リチウムゼオライト、特に繊維、シートまたは管状のもの、特に $\text{Li}_{2/z}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ （xは価数に相当し、xは1.8~約12、yは0~約8である）、炭化リチウム、例えば $\text{Li}_2\text{C}_2$ または $\text{Li}_4\text{C}$ 、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、酸化リチウムまたは混合酸化物、例えば $\text{LiAlO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{NH}$ 、 $\text{Li}_2\text{NH}_2$ 、リン酸リチウム、例えば $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{LiPO}_3$ 、 $\text{LiAlFPO}_4$ 、 $\text{LiAl}(\text{OH})\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiMnPO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、はしご形、鎖状、シート状および棒形のケイ酸リチウム、例えば $\text{LiSiO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{SiO}_4$  および $\text{Li}_6\text{Si}_2$ 、硫酸リチウム、例えば $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{LiHSO}_4$ 、 $\text{LiKSO}_4$ 、および化合物Ibとして挙げたLi化合物（固体Iaとして使用される場合は伝導性ブラックを使用しない）、および上記Liイオン伝導固体の2種類以上の混合物が挙げられる。

### 【0029】

固体Iaは疎水化固体であるのが好ましく、上述の種類の疎水固体であるのが更に好ましい。

## 【0030】

本発明では、塩基性固体が特に好ましく用いられる。本発明において、塩基性固体という用語は、pHが7以下の液体の水含有希釈剤と混合して混合物を得た場合、この混合物のpHが希釈剤のpHよりも大きい塩基性固体を意味するものである。

## 【0031】

この固体は、電解質として使用する液体に実質的に不溶であるのが好ましく、バッテリー媒体中で電気化学的に不活性であることが有効である。

## 【0032】

更に、本発明は、ピグメントIが電気化学セルにおけるカソード材料として作用する化合物Ibである組成物に関するものであり、この場合ピグメントIは、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$  ( $0 < x, y, z \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$  ( $0 < x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 2$ )、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$  ( $0 < x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{MnO}_3$  ( $0 < x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$  ( $0 < x \leq 2$ )、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 2$ )、 $\text{LiV}_2\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 2.5$ )、 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_3$  ( $0 < x \leq 3.5$ )、 $\text{Li}_x\text{VO}_2$  ( $0 < x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{WO}_2$  ( $0 < x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{WO}_3$  ( $0 < x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  ( $0 < x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 2$ )、 $\text{Li}_x\text{RuO}_2$  ( $0 < x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $0 < x \leq 2$ )、 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_2$  ( $0 < x \leq 2$ )、 $\text{Li}_x\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $0 < x \leq 3$ )、 $\text{Li}_x\text{Cr}_3\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 3.8$ )、 $\text{Li}_x\text{V}_3\text{S}_5$  ( $0 < x \leq 1.8$ )、 $\text{Li}_x\text{Ta}_2\text{S}_2$  ( $0 < x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{FeS}$  ( $0 < x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{FeS}_2$  ( $0 < x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{NbS}_2$  ( $0 < x \leq 2.4$ )、 $\text{Li}_x\text{MoS}_2$  ( $0 < x \leq 3$ )、 $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  ( $0 < x \leq 2$ )、 $\text{Li}_x\text{ZrS}_2$  ( $0 < x \leq 2$ )、 $\text{Li}_x\text{NbSe}_2$  ( $0 < x \leq 3$ )、 $\text{Li}_x\text{VSe}_2$  ( $0 < x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{NiPSe}_2$  ( $0 < x \leq 1.5$ )、 $\text{Li}_x\text{FePSe}_2$  ( $0 < x \leq 1.5$ )、 $\text{LiNi}_x\text{B}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 < x \leq 1$ )、 $\text{LiNi}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 < x \leq 1$ )、 $\text{LiNi}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ )、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{VO}_4$  ( $0 < x \leq 1$ )、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  ( $x+y+z=1$ )、 $\text{LiFeO}_2$ 、 $\text{LiCrTiO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{M}_b\text{L}_c\text{O}_d$  ( $1.15 \geq a > 0$ 、 $1.3 \geq b+c \geq 0.8$ 、 $2.5 \geq d \geq 1.7$ 、 $M=\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $L=\text{Ti}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、アルカリ土類金属)、 $\text{LiCu}_x\text{Cu}_y\text{Mn}_{(2-(x+y))}\text{O}_4$  ( $2 > x+y \geq 0$ )、 $\text{LiCrTiO}_4$ 、 $\text{LiGa}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0.1 \geq x \geq 0$ )、一般構造 $-\text{[C(Sx)]}_n-$ のポリ硫化炭素、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、これら2種類以上の混合物、化合物Ibと固体Iaとの混合物、および成分IおよびIIの総質量に対して0.1～20質量%の伝導性ブラックを付加的に含む組成物から選択される。これにより、特に、カソードとして使用される組成物が得られるものである。

## 【0033】

更に、本発明は、ピグメント I が電気化学セルにおけるアノード材料として作用し、このピグメント I がリチウム、リチウム含有金属合金、微粒化されたカーボンブラック、天然および合成グラファイト、合成により黒鉛化された炭塵、炭素繊維、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化モリブデン、酸化タングステン、炭酸チタン、炭酸モリブデン、炭酸亜鉛、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_z$  ( $1 > x \geq 0.1 > y \geq 0, z > 0$ )、 $\text{Sn}_2\text{BPO}_4$ 、共役重合体、例えばポリピロール、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリフェニレン、リチウム金属化合物 $\text{Li}_x\text{M}$ 、例えば $\text{M} = \text{Sn}, \text{Bi}, \text{Sb}, \text{Zn}, \text{Cd}$ または $\text{Pb}$ かつ $5 \geq x \geq 0$ のもの、 $\text{Li-Sn-Cd}$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{PbO}$ 、これらの2種類以上の混合物、および化合物Icと固体Iaとの混合物が選択されて成る組成物、および成分 I および I I の総質量に対して20質量%以下の伝導性ブラックを含む組成物から選択される組成物に関し、特にアノードとして使用される組成物が得られるものである。

## 【0034】

特に適するピグメントは、電子顕微鏡で測定した一次粒径が $5 \text{ nm} \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 、特に $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ のピグメントである。これらのピグメントの融点は、電気化学セルの通常的作用温度よりも高いことが好ましい。すなわち融点は $120^\circ\text{C}$ を超過する温度、特に $150^\circ\text{C}$ を超過する温度であることが非常に好ましいことが証明されている。

## 【0035】

本発明におけるピグメントは、外形が対称、つまり高さ：幅：長さの寸法比（アスペクト比）が約1であり、ビーズ、粒体状、略円形構造を有してもよく、または所望の多面体、例えば立方体、四面体、六面体、八面体、もしくはバイピラミッド体、または歪んだ若しくは非対称の、すなわち高さ：幅：長さの寸法比（アスペクト比）が1に等しくなく、例えば針状、非対称四面体、非対称バイピラミッド体、非対称六面体または八面体、血小板、円盤または繊維状構造を有してもよい。固体が非対称の粒子状である場合には、一次粒径に関する上述の上限は、それぞれ最も短い軸についてのものである。

## 【0036】

本発明の組成物は、0～1質量%未満、好ましくは0～0.5質量%、更に好ましくは0質量%のピグメントI、および99質量%を超過し100質量%まで、好ましくは99.5～100質量%、更に好ましくは100質量%の高分子材料IIを含む。

#### 【0037】

上記高分子材料IIは、熱および/またはUV光の存在下に架橋反応が可能な、鎖の末端および/または内部位置に反応基(RG)を含む少なくとも1種類の重合体(IIa)を1～100質量%、および反応基(RG)全く含まない、少なくとも1種類の重合体または共重合体(IIb)を0～99質量%含む。

#### 【0038】

重合体IIaは、原則的に、熱および/または高エネルギー放射、好ましくはUV線の存在下に架橋可能であり、反応基(RG)、好ましくは反応基RGa、またはRGb、またはRGaおよびRGbを鎖上の末端または側部位置に有し、これにより重合体が熱および/または光放射による活性化で重合する、いかなる重合体であってもよい。

#### 【0039】

重合体IIaは、少なくとも1個の第一の反応基RGaと、RGaとは異なり、RGaと共反応性の少なくとも1個の反応基RGbとを含み、いずれの反応基も鎖の末端および/または側部位置に存在し、全重合体分子が平均的に少なくとも1個のRGaおよび1個のRGbを有する、重合体であることが更に好ましい。

#### 【0040】

更に、重合体IIaは、RGaのみを有するものと、その他の、RGbのみを有するものから成る、複数の重合体の混合物から構成されてもよい。

#### 【0041】

重合体IIaは、更にRGaを含む重合体およびこの他のRGbのみを含む重合体の複数の混合物と、RGaおよびRGbの双方を含む他の重合体の混合物と、から構成されていてもよい。

#### 【0042】

一般に、重合体 I I a は、一定の重合体の類、好ましくはポリアクリラートの類から構成されるが、多くの種類の重合体のブレンドであってもよい。

【0043】

重合体 I I a はポリマー物質、オリゴマー物質、およびポリマーおよびオリゴマー物質の混合物を含む。

【0044】

重合体 I I a のオリゴマーおよび/またはポリマーの基本構造は、例えば—C—C—結合（二重結合および/または三重結合を含んでもよい）、およびエーテル、エステル、ウレタン、アミド、イミド、イミダゾール、ケトン、硫化物、スルホン、アセタール、尿素、炭酸塩およびシロキサン結合により構成される公知の重合体を含むものである。

【0045】

このようなオリゴマーまたはポリマーの基本構造は更に、線状、分岐状、環状、樹状構造であってもよい。

【0046】

本発明で使用する重合体 I I a は、重合体の累積(build-up)を起こす基の他に、R G a および/または R G b を含む単量体単位の、重合、重付加、重縮合により得られるものであり、重合体製造の早期に官能基を有する重合体 I I a が生成する。

【0047】

更に本発明の重合体 I I a は、官能基を有する重合体と、R G a および/または R G b およびオリゴマーまたはポリマー基本構造の官能基と反応可能な少なくとも1種類の他の基を有する化合物との重合類似反応によっても得られる。

【0048】

また、重合体製造中の初期に官能基 R G a および/または R G b を導入し、更に重合類似官能化により完成した重合体に他の R G を導入してもよい。

【0049】

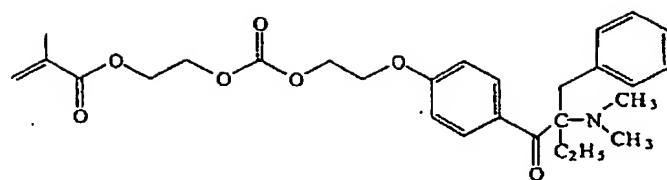
R G a 基は、高エネルギー放射、好ましくはUV光の使用により、三重項励起状態で水素を引き抜くことが可能な構造を有するものである（文献により公知の

Norrish II型の光開始剤)。この様な構造は、光化学の分野の当業者に公知である。この種の構造を有する、対応のアクリラート（誘導体）化合物も更に記載されてる。これらの化合物についての更なる詳細は米国特許第5558911号明細書に記載されている。同明細書はこの点についての参考文献として本明細書に組み込まれているものとする。この種のR G a構造を有する、他のモノマー、オリゴマー、ポリマーも、本発明において使用可能であることは言うまでもない。

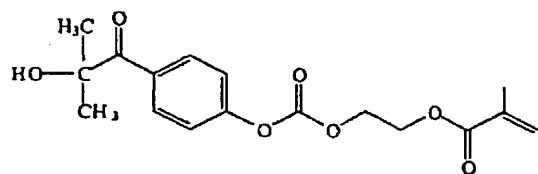
【0050】

【化1】

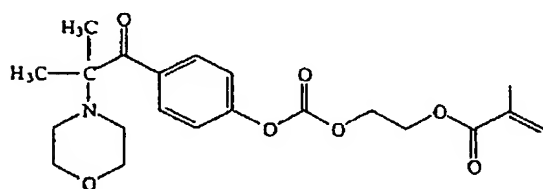




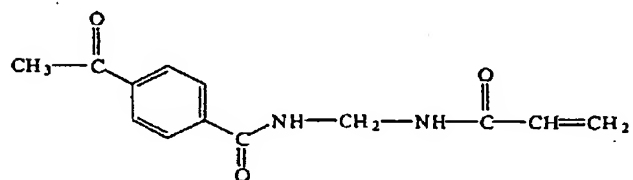
(1)



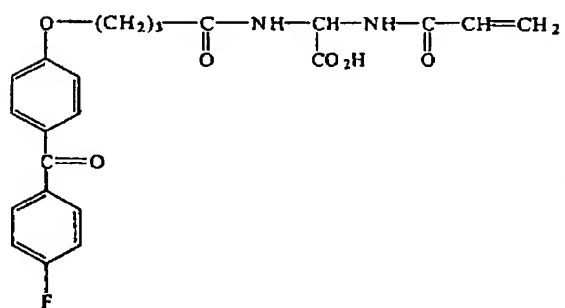
(2)



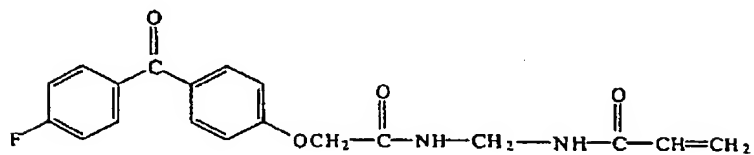
(3)



(4)

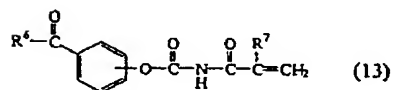
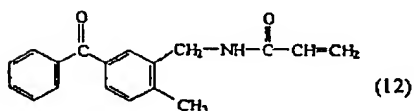
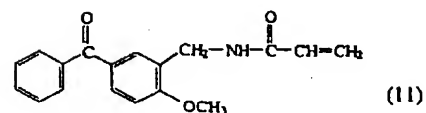
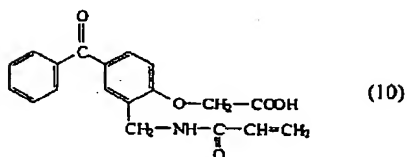
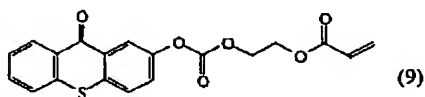
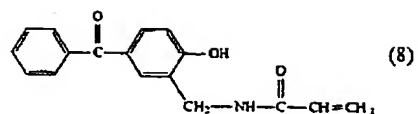
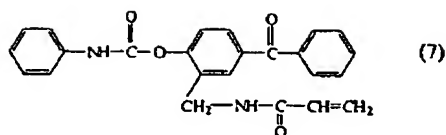


(5)



(6)

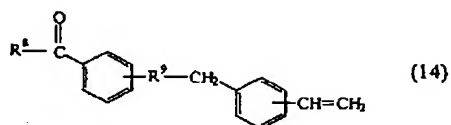
【化2】



(上記式中、 $R^6$  は $-CH_3$  または $-C_6H_5$ 、 $R^7$  はHまたは $-CH_3$  である。)

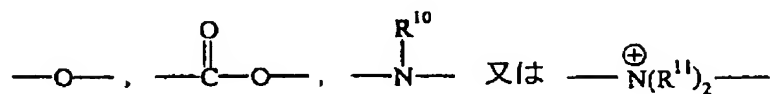
【0051】

【化3】



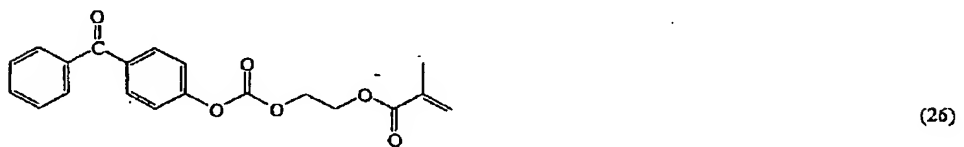
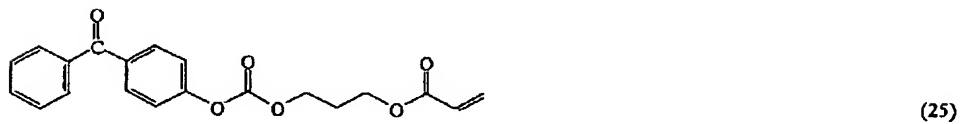
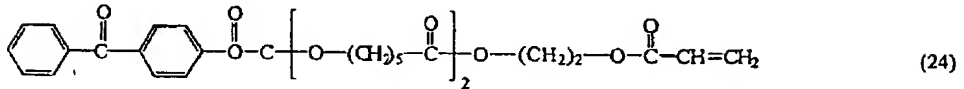
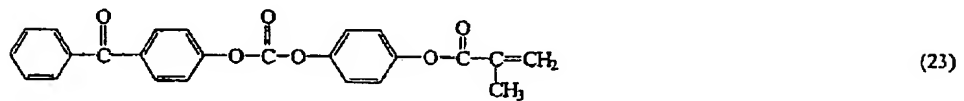
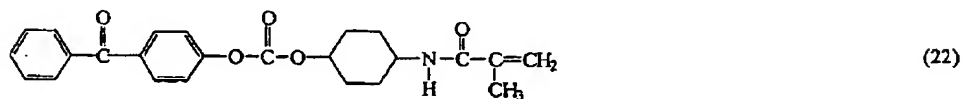
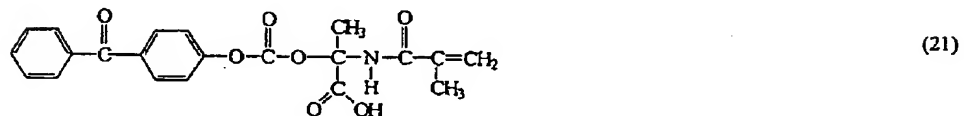
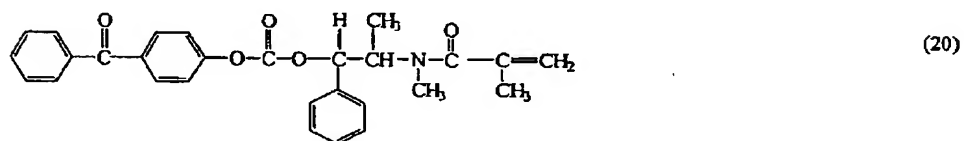
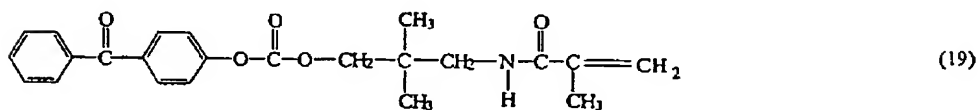
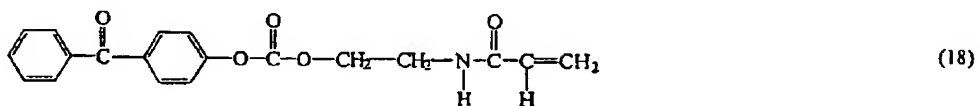
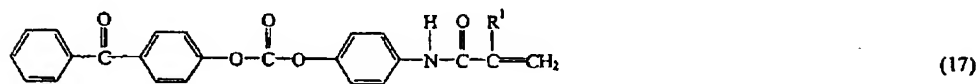
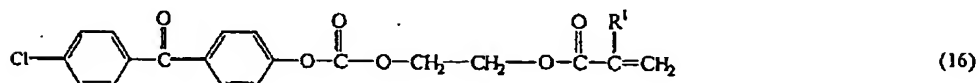
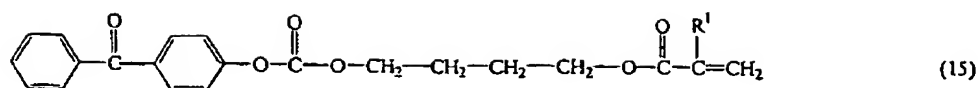
(上記式中、 $R^8$  は $-C_n C_{2n+1}$  ( $n=1\sim3$ ) または $-C_6H_5$ 、 $R^9$  は

【化4】

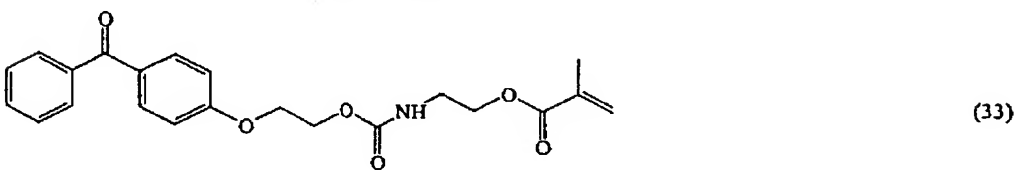
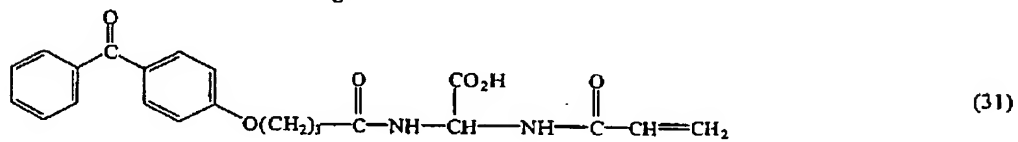
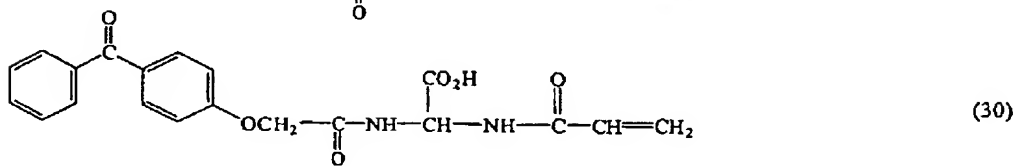
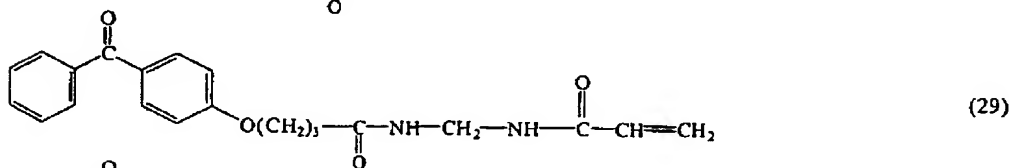
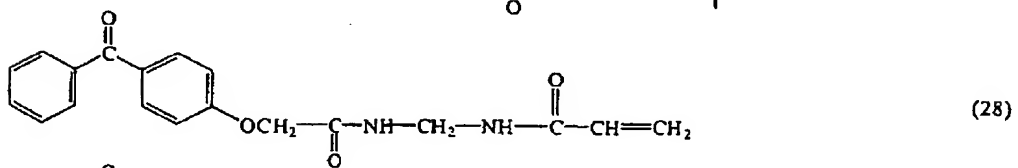
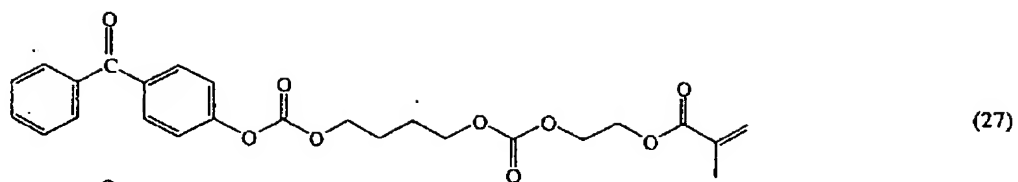


$R^{10}$  は $-H$ 、 $-C_n C_{2n-1}$  ( $n=1\sim8$ )、および $R^{11}$  は $-C_n C_{2n-1}$  ( $n=1\sim4$ ) である。)

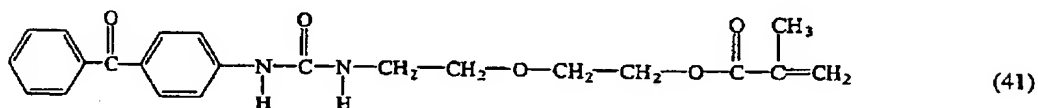
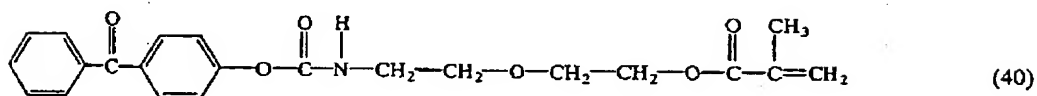
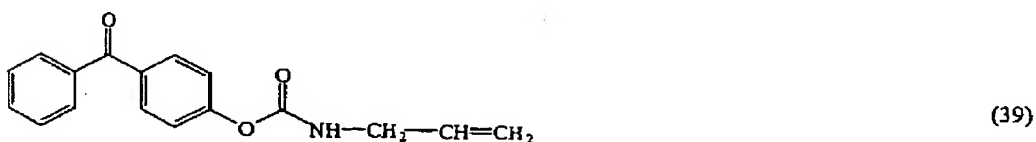
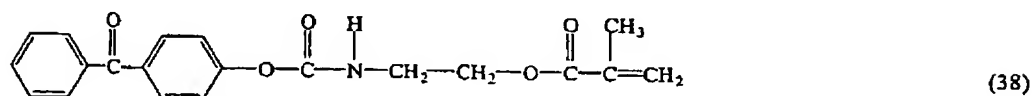
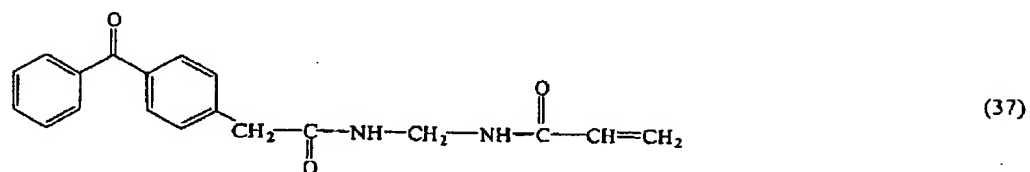
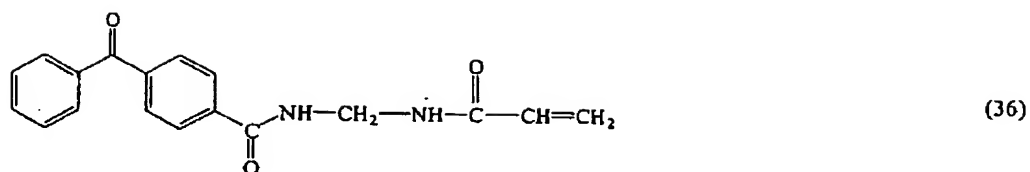
【0052】  
【化5】



【化6】



【化7】



(上記式中、 $R^1 = H$ または $CH_3$ である。)

### 【0053】

この様なR G aアクリラートを併用することにより、例えばR G aにより本発明の方法で官能化されたアクリレート共重合体を、他のアクリレートとの共重合により非常に簡単に得ることが可能とされる。

### 【0054】

更に、例えばアミノ基を含み、R G a基を含まない塩基性重合体は、このようなR G aアクリラートのミカエル付加によりR G aで簡単に官能化される。

## 【0055】

R G aはベンゾフェノン基であるのが好ましい。ベンゾフェノン基がスペーサ基を介して重合体主鎖に結合して得られているベンゾフェノン誘導体を用いることにより、ポリアクリラートにおいて特に高いUV反応性が得られる。特に好ましいポリアクリラートは、上記式(24)～(26)および式(34)で示されるアクリラートの共重合により得られる。更に、R G aを重合体に導入する、安価かつ好ましい方法は、ヒドロキシベンゾフェノン、好ましくは4-ヒドロキシベンゾフェノンと、重合体のエポキシド基との反応、好ましくは4-ヒドロキシベンゾフェノンと、グリシジル(メタ)アクリラート成分を含むポリアクリラートとの付加反応である。更に好ましい方法は、1モルのジイソシアナートと1モルの4-ヒドロキシベンゾフェノンの付加物と、遊離ヒドロキシル基を含む重合体との反応である。

## 【0056】

R G aをポリエステルに導入する好ましい方法は、重縮合におけるベンゾフェノンカルボン酸または無水ベンゾフェノンカルボン酸の併用、またはヒドロキシル基、エポキシド基、イソシアナート基および/またはアミノ基を含む重合体の、ベンゾフェノンカルボン酸または無水ベンゾフェノンカルボン酸によるエステル化反応である。

## 【0057】

R G b基は、励起状態のNorrish II光開始剤基と相互作用可能な基である。当業者に公知のこの種の相互作用は、Norrish II構造への水素転移であり、これによりH供与体の場合と、H引き抜きNorrish IIの場合の双方において、フリーラジカルが生成する。重合体の直接の架橋が、フリーラジカルの組合わせにより可能である。更に、例えば光重合性官能基R G b、例えばマレイン酸エステル、フマラル酸エステル、(メタ)アクリラート、アリル、エポキシド、アルケニル、シクロアルケニル、ビニルエーテル、ビニルエステル、ビニルアリアルおよび桂皮酸エステル基のフリーラジカル開始重合を、光化学的に生成したフリーラジカルにより開始することも可能である。

## 【0058】

H供与体としてR G aと相互作用するR G b、すなわち二重結合を含まない系が好ましい。この系は、全体の組成における他の構成成分に対して不飽和UV系よりも低い反応性を有するために、系の干渉反応性が低いことを本質的利点とする。しかしながら、この場合には、不飽和物質の併用（操作の最適化の作業）を除外することはできない。H供与体基は、光化学における当業者に公知である。これらは、原則的に結合エネルギーの低い水素を含む基、特に397KJ／モル未満の結合エネルギーを有する水素原子を含む基である。

【0059】

結合エネルギーに関するデータが、例えばMorrison, Robert Tohrnon, Organic Chemistry, 表: Homolytic Bond Dissociation Energies、表紙内側、in Library of Congress Cataloging-in-Publication Data ISBN0-08453-2, 1977, Allyn and Bacon, Inc., A Division of Simon & Schuster, Newton, Massachusetts, USAに記載されている。

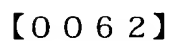
【0060】

具体例は、アミン、フルフリル、テトラヒドロフルフリル、イソボルニルおよびイソアルキル化合物、および以下の構造の基を含む化合物である。

【0061】

【化8】

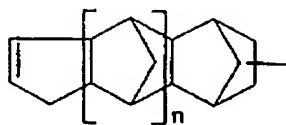




【0 0 6 3】

【0 0 6 4】

【化9】



RGb1

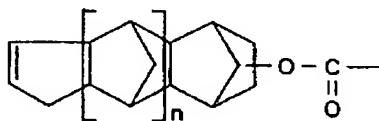
 $n = 0 - 10$ 

## 【0065】

この様な構造を導入する方法は、例えば（オリゴ）ジヒドロジシクロペンタジエノールのエステルを併用することである。

## 【0066】

## 【化10】



RGb2

 $n = 1 - 10$ 

## 【0067】

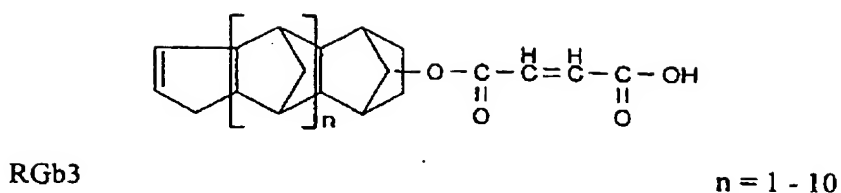
（オリゴ）ジヒドロジシクロペンタジエノールのマレイン酸／フマル酸モノエステルは、工業的にマレイン酸とDCPDから容易に得られる。

## 【0068】

これらのモノエステルは、無水マレイン酸（MA）、水およびジシクロペンタジエン（DCPD）によるスムーズな反応で、またはDCPDのMAとの直接の付加反応により得られる。更に、DCPDを他の酸および／またはアジピン酸ポリエステルに直接付加することも可能である。しかしながら、この様な反応は、通常、進行が困難であり、BF<sub>3</sub> エーテラート等の触媒が必要とされる。

## 【0069】

## 【化11】

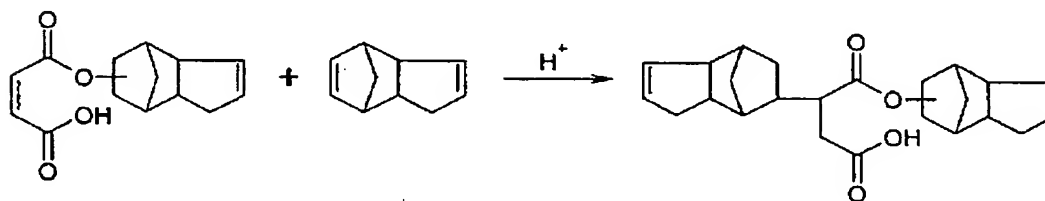


## 【0070】

更に、DCPDとMAとの反応で、以下の式に示されるような副反応が小程度で起こりえることが、米国特許第252682号明細書等から公知である。この様な副生成物も、一般式RGb1の構造を導入する役割を果たす。

## 【0071】

## 【化12】

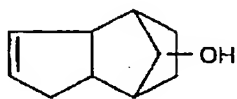


## 【0072】

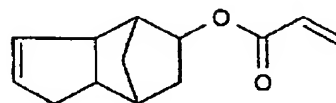
更に、ジヒドロシクロペンタジエノールおよびアクリル酸ジヒドロシクロペンタジエノールは市販されており、特に好ましいRGb構造の導入に適している。

## 【0073】

## 【化13】



RGb4



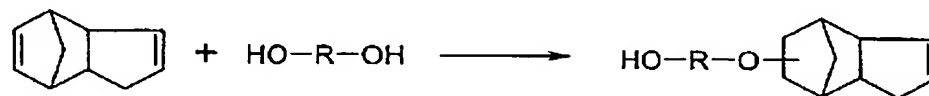
RGb5

## 【0074】

一般式R G b 1で示される基を導入するためのヒドロキシル官能性化合物は、ジヒドロジシクロペンタジエニルアルコール、および好ましくはDCPDとグリコールとの、酸触媒を用いて以下の式により得られる安価な付加物である。

【0075】

【化14】



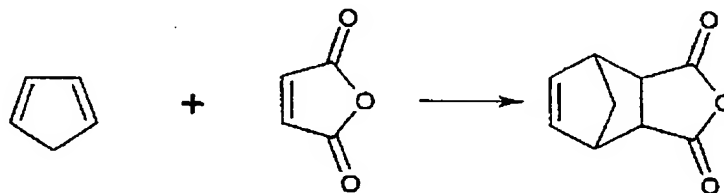
R G b 6

【0076】

R G bとして重要なものとして、通常、CPDのマレイン酸基への付加等により得られるエンドメチレンテトラヒドロフタル酸構造も挙げられる。

【0077】

【化15】

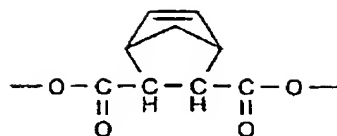


【0078】

CPDを不飽和ポリエステルの一重結合に付加することによりエンドメチレンテトラヒドロフタル酸構造を導入することが、特に重要である。

【0079】

【化16】



## 【0080】

ドイツ特許出願公開第15700273号公報またはドイツ特許出願公開第17200323号公報に開示されているように、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸およびテトラヒドロフタル酸構造を、これらの酸とヒドロキシルアルキルアミンとのイミドにより導入する方法も重要である。

## 【0081】

重合体 I I a のオリゴマーおよび／またはポリマー基本構造は、例えば C-C 結合（二重結合および／または三重結合を含んでもよい）、およびエーテル、エステル、ウレタン、アミド、イミド、イミダゾール、ケトン、硫化物、スルホン、アセタール、尿素、炭酸塩およびシロキサン結合により構成され、詳細に上述した定義による官能化のなされた公知の重合体を含むものである。

## 【0082】

ポリエステル、ポリエーテル、ポリウレタンが好ましく、ポリアクリレートが特に好ましい。

## 【0083】

本発明において、ポリエステルは飽和または不飽和のポリエステル樹脂を意味する。

## 【0084】

ポリエステル樹脂を構成するためには、2個以上のカルボキシル基を含む公知カルボン酸、および／またはこれらの無水物、および／またはこれらのエステルと、2個以上のOH基を含むヒドロキシル化合物が好適に使用される。得られる重縮合物の分子量を調整する等の目的で、単官能性化合物を添加使用してもよい。

## 【0085】

適するカルボン酸成分の例は、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸、例えば

マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、飽和脂肪族カルボン酸またはその無水物、例えばコハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、アゼライン酸、天然の脂肪酸および重合した天然脂肪酸、例えばリノレイン酸、ダイマー状およびポリマー状アマニ油脂肪酸、ヒマシ油、ヒマシ油脂肪酸、飽和脂環式カルボン酸およびその無水物、例えばテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、ノルボルネンジカルボン酸、芳香族カルボン酸およびその無水物、例えば異性体形状のフタル酸、およびトリマーおよびテトラカルボン酸およびこれらの無水物、例えばトリメリト酸、ピロメリト酸、アリルアルコールにより部分的にエステル化されているポリカルボン酸、例えばトリメリト酸モノアリル、ピロメリト酸ジアリルである。ベンゾフェノンカルボン酸は、これらの共重合体により、UV光により励起可能な構造が組み込まれるため、特に重要である。

#### 【0086】

適するヒドロキシル成分の例は、任意にアルコキシル化された、少なくとも二価の脂肪族および／または脂環式アルコール、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブタンジオールオリゴマー、ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールA、水素化ビスフェノールA、OH-多官能性重合体、例えばヒドロキシル変性ポリブタジエンまたはヒドロキシル基含有ポリウレタンプレポリマー、グリセロール、飽和および不飽和脂肪酸のモノーおよびジグリセリド、特にアマニ油またはヒマワリ油のモノグリセリドである。また、不飽和アルコール、例えばアリルアルコールにより（部分的に）エステル化されている多官能性ヒドロキシル化合物、例えばトリメチロールエタンモノアリルエーテル、トリメチロールエタンジアリルエーテル、トリメチロールプロパンモノアリルエーテル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールモノアリルエーテル、ペンタエリスリトールジアリルエーテル、2-ブテン-1, 4-ジオールおよびアルコキシル化2-ブテン-1, 4-ジオールも適している。

#### 【0087】

単官能性物質を分子量の調整のために用いる場合は、この単官能性物質を、単官能性アルコール、例えばエタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、デカノール、イソデカノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコールまたはアリルアルコールとするのが好ましい。本発明において、ポリエステルという用語は、アミノ化合物を併用することにより得られる、エステル基の他にアミドおよび／またはイミド基を含む重縮合体も含む。このように変性されたポリエステルが、例えばドイツ特許出願公開第15700273号公報およびドイツ特許出願公開第17200323号公報に開示されている。これらの文献に記載されているように、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸およびテトラヒドロフタル酸構造がこれらの酸とヒドロキシルアミンのイミドにより導入される場合、R G bは本発明の場合と一致する。

#### 【0088】

D C P Dは、使用される不飽和ポリエステルの二重結合上に付加されてもよく、これにより本発明においてR G bを代表するエンドメチレンテトラヒドロフタル酸構造の組み込みが可能とされる。このエンドメチレンテトラヒドロフタル酸構造は、例えば一般式3の物質により導入された場合、ポリエステルの鎖中の二重結合および／または末端の二重結合上に存在可能となる。本発明において、不飽和ジカルボン酸およびまたは不飽和ジオールの二重結合は、鎖中のR G bである。R Gの導入は、官能基を有するポリエステルとの共縮合および／または重合類似反応により行われる。共縮合の例は、トリメチロールプロパンジアリルおよびモノアリルエーテル、ペンタエリスリトールジアリルおよびモノアリルエーテル、2-ブテン-1, 4-ジオール、アルコキシル化2-ブテン-1, 4-ジオール、アリルアルコールおよび式3、4、5、7および8の化合物の併用である。

#### 【0089】

R G aは、ベンゾフェノンカルボン酸またはこれらの無水物の共縮合により好ましく導入される。ヒドロキシベンゾフェノンと、過剰量の、ジイソシアナート含有ヒドロキシル官能性ポリエステルとを用いた反応の生成物を、更に付加反応に付すのが好ましい。

## 【0090】

このように、R G bをヒドロキシ官能性重合体に導入することも可能である。このため、反応性の異なる複数のイソシアナート基を含むジイソシアナート、例えばイソホロンジイソシアナートまたは1, 4-トリレンジイソシアナートを、まず半当量のヒドロシアクリレート、ヒドロキシビニルエーテル、ヒドロシアリルエステル、ヒドロシアリルエーテル、式A G b 4およびA G b 6のヒドロキシーDCPD化合物と反応させるのが好ましく、次いでこの反応生成物を比ヒドロキシ官能性ポリエステルと反応させる。この反応では、異なる種類のヒドロキシル官能性物質を同時に使用してもよい。

## 【0091】

本発明においてR Gで官能化されたポリ(メタ) アクリレート樹脂は、本発明の他の重要な重合体の群を構成し、アクリレートと、必要に応じて他の共重合可能な化合物との共重合により得られる。

## 【0092】

しかしながら、本発明によるポリ(メタ) アクリレート樹脂は、溶媒中で製造してもよい。ポリ(メタ)アクリレートの更に好ましい製造法は、攪拌型反応器における、溶媒を含まない、フリーラジカル塊状重合であり、必要に応じて加圧下に、または生成する重合体の融点を超過する温度の連続反応器中で行われる。

## 【0093】

ポリ(メタ) アクリレート樹脂を構成するための適する成分は、例えばアクリル酸およびメタクリル酸と、炭素原子数1~40の脂肪族、脂環式、アリール脂肪族および芳香族アルコールとのエステル、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、メチルシクロヘキシル(



メタ) アクリラート、ベンジル (メタ) アクリラート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリラート、フルフリル (メタ) アクリラートおよび3-フェニルアクリル酸エステルおよびその種々の異性体形、例えば桂皮酸メチル、桂皮酸エチル、桂皮酸ブチル、桂皮酸ベンジル、桂皮酸シクロヘキシル、桂皮酸イソアミル、桂皮酸テトラヒドロフルフリル、桂皮酸フルフリル、アクリルアミド、メタアクリルアミド、メチロールアクリルアミド、メチロールメタアクリルアミド、アクリル酸、メタアクリル酸、3-フェニルアクリル酸、ヒドロキシアルキル (メタ) アクリラート、例えばエチルグリコールモノ (メタ) アクリラート、ブチルグリコールモノ (メタ) アクリラート、ヘキサンジオールモノ (メタ) アクリラート、グリコールエーテル (メタ) アクリラート、例えばメトキシエチルグリコールモノ (メタ) アクリラート、エトキシエチルグリコールモノ (メタ) アクリラート、ブトキシエチルグリコールモノ (メタ) アクリラート、フェノキシエチルグリコールモノ (メタ) アクリラート、グリシジルアクリラート、グリシジルメタアクリラート、アミノ (メタ) アクリラート、例えば2-アミノエチル (メタ) アクリラートである。

#### 【0094】

適する他の成分は、フリーラジカル共重合性モノマー、例えばスチレン、1-メチルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、2-クロロスチレン、炭素原子数2~20の脂肪酸のビニルエステル、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、炭素原子数2~20のアルカノールのビニルエーテル、例えばビニルイソブチルエーテル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルアルキルケトン、ジエン、例えばブタジエンおよびイソプレン、およびマレイン酸およびクロトン酸の各エステルである。他の適するモノマーは環式ビニル化合物、例えばビニルピリジン、2-メチル-1-ビニルイミダゾール、1-ビニルイミダゾール、5-ビニルピロリドンおよびN-ビニルピロリドンである。アリル性不飽和モノマー、例えばアリルアルコール、アリルアルキルエステル、フタル酸モノアルキルおよびフタル酸アリルも使用可能である。アクロレインおよびメタアクロレインおよび重合性イソシアナートも好適である。

#### 【0095】

R Gの導入は、ポリアクリラートの製造の間の共重合により、または後の重合類似反応により行われる。R G b基を含む易重合性化合物は、例えばジヒドロジシクロペンタジエニル（メタ）アクリラート、ジヒドロジシクロペンタジエニルエタアクリラート、および桂皮酸ジヒドロジシクロペンタジエニルである。

重合類似官能化の行われる位置に他の官能基を含む易反応性化合物は、例えば共重合可能なエポキシド化合物、例えばグリシジル（メタ）アクリラートまたはヒドロキシ（メタ）アクリラートである。このように組み込まれるヒドロキシルおよび／またはエポキシド基は、重合体の重合類似官能化反応に用いられるアンカー基である。エポキシド基は、例えば（メタ）アクリル酸（R G b）との反応によるアクリル性二重結合の導入および／またはアミノビニルエーテル化合物、例えばジエタノールアミンジビニルエーテルとの反応によるビニルエーテル基（R G b）の導入用、またはヒドロキシーおよび／またはアミノベンゾフェノンの反応によるベンゾフェノン基（R G a）の導入用に使用されるのが好ましい。

#### 【0096】

本発明において、R Gにより官能化されたポリウレタンは、本発明による他の重要な重合体の群を構成し、多官能性、通常は二官能性のイソシアナートとポリヒドロキシルおよび／またはポリアミノ化合物から、当業者に公知の方法で得られる。この場合も、R G aおよび／またはR G bをポリウレタンの形成中に直接導入しても、或いは官能性ポリウレタン形成後に導入してもよい。ここで用いられる化学反応体は上述の重合体と実質的に同一である。R G aは、官能性ベンゾフェノン化合物とR G bとの併用により、式R G b 4とR G b 6で示されるヒドロキシーDCPD化合物により導入されるのが好ましい。

#### 【0097】

使用可能な出発材料としてのポリウレタンの構造についての更なる詳細は、重合体I I bとして使用可能なポリウレタンについての記載として示したとおりである。

#### 【0098】

本発明の重合体I I aは、一般に公知法則により製造され、分子量調整用ないし単官能性の出発材料の併用により、または硬質／軟質成分のバランスをとり所

望のガラス転移温度を設定すること等、所望の分子量を得ることに関する、重合体を取り扱う当業者に公知である。

### 【0099】

R G aを、本発明で使用される重合体 I I a、特に上述のようなエポキシドーおよび／またはヒドロキシル官能化ポリエステル、ポリウレタンまたはポリアクリラートに導入するにあたり、特に適する化合物を以下に挙げる。

### 【0100】

2-, 3-および4-ヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-5-メチルヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-デシルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-5-クロロヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-メチルベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-クロロベンゾフェノン、4-ヒドロキシ-3-メチルベンゾフェノン、4-ヒドロキシ-4'-メトキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシ-4'-クロロベンゾフェノン、4-ヒドロキシ-4'-フルオロベンゾフェノン、4-ヒドロキシ-4'-シアノベンゾフェノン、4-ヒドロキシ-2', 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-および2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、4-tert-ブチル-2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2, 4, 4'-, 2, 3, 4-および2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-, 4, 4'-, 2, 3, 4, 4'-および2, 3', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-, 3-および4-アミノベンゾフェノン、2-アミノ-4-メチルベンゾフェノン、2-アミノ-6-メチルベンゾフェノン、2-アミノ-4'-メチルベンゾフェノン、2-アミノ-4'-クロロ-5-フルオロベンゾフェノン、2-アミノ-5-クロロベンゾフェノン、2-アミノ-5-ブロモベンゾフェノン、2-アミノ-5-メチルベンゾフェノン、2-アミノ-N-エチルベンゾフェノン、2-アミノ-2, 5'-ジメチルベンゾフェノン、4-アミノ-2-クロロベ

ンゾフェノン、4-アミノ-4'-メトキシベンゾフェノン、3, 4-, 4, 4'  
 ' -および3, 3' -ジアミノベンゾフェノン、4, 4' -ビス (メチルアミノ  
 ) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4' -テトラアミノベンゾフェノン、2-,  
 3-および4-ベンゾイル安息香酸、2-ベンゾイル-3' -メチル安息香酸、  
 2-ベンゾイル-4' -エチル安息香酸、2-ベンゾイル-3, 6-ジメチル安  
 息香酸、2-ベンゾイル-2, 6-ジメチル安息香酸、2-ベンゾイル-3',  
 4' -ジメチル安息香酸、2-ベンゾイル-2', 4', 6-ジメチル安息香酸  
 、2-ベンゾイル-p-ヒドロキシ安息香酸、2-ベンゾイル-4' -メチル-  
 3' -クロロ安息香酸、2-ベンゾイル-6-クロロ安息香酸、4-ベンゾイル  
 -4' -イソプロピル安息香酸、4-ベンゾイル-4' -クロロ安息香酸、4-  
 ベンゾイル-4' - (2-カルボキシプロピル) 安息香酸、2, 4-, 3, 4-  
 および4, 4' -ベンゾフェノンジカルボン酸、2', 3, 4-, 3, 3', 4-  
 -および3, 4, 4' -ベンゾフェノントリカルボン酸、3, 3', 4, 4' -  
 ベンゾフェノントetraカルボン酸およびテトラカルボン酸二無水物、2-ヒド  
 ロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン、4- (4-カルボキシフェ  
 ノキシ) ベンゾフェノン、4- (3, 4-ビス (カルボキシ) フェノキシ) ベン  
 ゾフェノンおよび対応の無水物、4' - (4-カルボキシフェノキシ) ベンゾフ  
 ェノン-4-カルボン酸、4' - (4-カルボキシフェノキシ) ベンゾフェノン  
 -3, 4-ジカルボン酸および対応の無水物、4' - (3, 4-ビス (カルボキ  
 シ) フェノキシ) ベンゾフェノン-2, 4-および-3, 4-ジカルボン酸およ  
 び対応の無水物、4- (4-シアノベンゾイル) チオフェノール、4- (2-ヒ  
 ドロキシエトキシ) フェニル- (2-ヒドロキシ-2-プロピル) ケトン、4-  
 (2-アミノエトキシ) フェニル- (2-ヒドロキシ-2-プロピル) ケトン、  
 4- (2-ヒドロキシカルボニルメトキシ) フェニル- (2-ヒドロキシ-2-  
 プロピル) ケトン、4- (2-イソシアナトエトキシ) フェニル2-ヒドロキシ  
 -2-プロピルケトン、4- (2-イソシアナトメトキシ) フェニル2-ヒドロ  
 キシ-2-プロピルケトン、2- ( [2- (6-イソシアナトヘキシルアミノカ  
 ルボニルオキシ) エトキシチオキサントンおよびフェニルグリオキシル酸。

【0101】

更に、「重合体 I I b」として以下に記載する重合体および共重合体も、反応基 R G、特に R G a および／または R G b を有する限り、重合体 I I a として使用可能である。このうち、特に好ましい反応基 R G を具備する重合体および共重合体はハロゲン含有オレフィン性化合物 (4 f) である。

#### 【0102】

本発明で使用される重合体 I I a の架橋は、高エネルギー線、特に U V 線により行われるのが好ましい。ほとんどの場合、更に光開始剤を添加する必要はない。すなわち材料が自己光架橋性であり、空気による阻害率が低いという特に有効な性質を有する。しかしながら、更に他の市販の光開始剤を用いる余地がないわけではない。更に、多種の重合体 I I a が熱的にも架橋可能である。付加的に D C P D 基を含む不飽和系で過酸化物および／またはベンゾピナコール型の C - C 不安定物質の存在下に特に高い熱架橋性が得られる。この様な系は、過酸化物を用いなくとも熱硬化可能とされる場合もある。迅速な架橋が行われるのが好ましく、これは熱と U V 光の組合わせ使用、例えば I R および U V 源の組合わせにより行われる。

#### 【0103】

重合体 I I b は熱可塑性のイオン伝導性重合体である。特に好ましい例を以下に挙げる。

#### 【0104】

1) 以下の成分 b 1) および b 2) の重合により得られる、単独重合体、ブロック重合体または共重合体 (重合体 I I b 1)、すなわち、

b 1) 重合体 (I I b 1) に対して 5 ~ 100 質量%の、

a) カルボン酸もしくはスルホン酸、またはこれらの誘導体もしくはこれらの 2 種類以上の混合物と反応可能な少なくとも 1 種類の化合物

(a)、および、

b) 化合物 (a)、または少なくとも 1 種類のフリーラジカル重合性官能基を有するカルボン酸またはスルホン酸 (b)、またはこれらの誘導体またはこれら 2 種類以上の混合物の少なくとも 1 mol/mol、

の縮合生成物 (b 1) と、

b 2) 重合体 (I I b 1) に対して0～95質量%の、主鎖または側鎖にポリエーテルセグメントを含む、平均分子量(数平均) 5000以上の他の化合物(c) (b 2) と、

の重合により得られる、単独重合体、ブロック重合体または共重合体(重合体 I I b 1)。

#### 【0105】

重合体 I I b 1 は、

b 1) 重合体 I I b 1 に対して5～100質量%の、

a) 主鎖に炭素および酸素原子を含む多価アルコール、および

b) 上記多価アルコール1モルあたり、少なくとも1モルの $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸の

縮合生成物と、

b 2) 重合体 I I b 1 に対して0～95質量%の、主鎖または側鎖にポリエーテルセグメントを含む、平均分子量(数平均) 5000以上の他の化合物

(c) (b 2) と、

の重合により得られるものであることが好ましい。

#### 【0106】

カルボン酸もしくはスルホン酸(b)と反応可能な化合物(a)、またはこれらの誘導体もしくはこれら2種類以上の混合物は、原則的に、この基準を満たし、反応基RGを含まない、いかなる化合物であってもよい。

#### 【0107】

化合物(a)は、主鎖に炭素原子のみを含む一価および多価アルコール、少なくとも2個の炭素原子の他に、主鎖に、酸素、硫黄および窒素から選択される少なくとも1個の原子を有する一価および多価アルコール、ケイ素含有化合物、少なくとも1個の一级アミノ基を含むアミン、少なくとも1個の二级アミノ基を含むアミン、アミノアルコール、1個以上のチオール基を含むチオール、少なくとも1個のチオール基と少なくとも1個のヒドロキシル基とを含む化合物、およびこれらの2種類以上の混合物からなる群から選択されることが好ましい。

#### 【0108】

このうち、更にカルボン酸またはスルホン酸と反応可能な2個以上の官能基を含む化合物(a)を用いると、好ましい。

#### 【0109】

官能基としてアミノ基を含む化合物(a)を用いる場合、第二アミノ基を含むものであることが好ましく、これによると縮合の後、組成物中に遊離NH基が全く含まれないか、これが少量のみ含まれることになる。

#### 【0110】

好ましい(a)について以下に具体例を挙げる。

#### 【0111】

主鎖に炭素原子のみを含み、1~20、好ましくは2~20、特に好ましくは2~10のアルコール性OH基を含む一価および多価アルコール、特に二価、三価および四価アルコール、好ましくは炭素原子数2~20のもの、例えばエチレングリコール、1, 2-および1, 3-プロパンジオール、1, 2-および1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブテンジオール、1, 4-ブチンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 2-ドデカンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールおよび糖アルコール、ハイドロキノン、ノボラック、ビスフェノールA。更に、上記定義から明らかなように一価アルコール、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、*n*-、*sec*-または*tert*-ブタノールを使用してもよい。更にポリヒドロキシオレフィン、好ましくは二個の末端ヒドロキシル基を含むもの、例えば $\alpha$ ,  $\omega$ -ジヒドロキシブタジエン、ポリエステルポリオール(例えばUllmann's Encyclopedia der technischen Chemie [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry]、第4版、19巻、62-65ページ、例えば二価アルコールを、多塩基性、好ましくは二塩基性ポリカルボン酸と反応させて得られるポリエステルポリオール、少なくとも2個の炭素原子の他に主鎖に少なくとも1個の酸素原子を含む一価および多価アルコール、好ましくはポリエーテルアルコール例えばアルキレンエポキシド、好ましくはイソブチレンオキシド、プロピレンオキシド、エチレンオキシド、1, 2-エポキシブタン、1, 2-エポキシペンタン、1, 2-エポキシヘキサン、テトラヒドロフラン、スチレンオキシドの重合生成物、

このうち特に末端基が変性されているポリエーテルアルコール、例えばNH<sub>2</sub>末端基により変性されているポリエーテルアルコールを使用してもよい。これらのアルコールの分子量（数平均）は、好ましくは100～5000、更に好ましくは200～1000、特に好ましくは300～800である。このような化合物は公知であり、商品名Pluriol（登録商標）またはPluronic（登録商標）（BASF Aktiengesellschaft）として市販されている。

#### 【0112】

炭素原子の幾つかまたは全部がケイ素により置換されている、上記定義によるアルコール、特に、ヨーロッパ特許第581296号公報、およびヨーロッパ特許出願公開第525728号広報に記載されているように、ポリシロキサン、アルキレンオキシド-シロキサン共重合体、またはポリエーテルアルコールとポリシロキサンの混合物が使用可能である。これらのアルコールの分子量に関しても、上述の記載が適用されるものである。

#### 【0113】

上記定義によるアルコール、特にポリエーテルアルコール、このうち酸素原子の幾つかまたは全部が硫黄原子により置換されているものも使用可能である。これらのアルコールの分子量に関しても、上述の記載が適用されるものである。

#### 【0114】

更に以下の材料を使用してもよい。

#### 【0115】

少なくとも2個の炭素原子の他に、主鎖に少なくとも1個のリン原子または少なくとも1個の窒素原子を含む、一価または多価アルコール、例えばジエタノールアミン、トリエタノールアミン、

一般式HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-COOH（式中、zは1～20の数値である。）で示される化合物から誘導されたラクトン、例えばε-カプロラクトン、β-プロピオラクトン、γ-ブチロラクトンまたはメチル-ε-カプロラクトン。

#### 【0116】

シリコン含有化合物、例えばジ-およびトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン。



## 【0117】

シラノール、例えばトリメチルシラノール。

## 【0118】

少なくとも2個の一級および/または二級アミノ基を含むアミン、例えばブチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタアミン、ペンタエチレンヘキサアミン、アニリンおよびフェニレンジアミン。

## 【0119】

ポリエーテルジアミン、例えば4, 7-ジオキシデカン-1, 10-ジアミン、4, 11-ジオキシテトラデカン-1, 14-ジアミン。

## 【0120】

1個以上のチオール基を含むチオール、例えば脂肪族チオール、例えばメタンチオール、エタンチオール、シクロヘキサントチオールおよびドデカンチオール。

## 【0121】

芳香族チオール、例えばチオフェノール、4-クロロチオフェノールおよび2-メルカプトアニリン。

## 【0122】

少なくとも1個のチオール基と、少なくとも1個のヒドロキシル基を含む化合物、例えば4-ヒドロキシチオフェノールおよび上述の多価アルコールのモノチオ誘導体。

## 【0123】

アミノアルコール、例えばエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、2-アミノ-1-プロパノールおよび2-アミノ-1-フェニルエタノール。

## 【0124】

2個を超過する脂肪族結合によるヒドロキシル基を含む、モノーおよびポリアミノポリオール、例えばトリス(ヒドロキシメチル)メチルアミン、グルカミンおよびN, N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、およびこれらの混合物。

## 【0125】

更に、上記化合物（a）の2種類以上の混合物を用いてもよい。

## 【0126】

本発明により、上記化合物（a）を、少なくとも1個のフリーラジカル重合性官能基を含むカルボン酸もしくはスルホン酸（b）、またはこれらの誘導体もしくはこれら2種類以上の混合物と縮合させるが、化合物（a）に含まれる少なくとも1個、好ましくは全ての、縮合可能な遊離基が化合物（b）と縮合する。

## 【0127】

本発明において、カルボン酸またはスルホン酸（b）は、原則的に少なくとも1個のフリーラジカル重合性官能基を含有するいかなるカルボン酸もしくはスルホン酸、またはこれらの誘導体であってもよい。ここで用いられる「誘導体」という用語は、

酸官能基で変性されたカルボン酸またはスルホン酸から誘導された化合物、例えばエステル、酸ハロゲン化物、酸無水物、および

カルボン酸またはスルホン酸から誘導され、その炭素骨格上で変性されている化合物、例えばハロカルボン酸またはハロスルホン酸である。

## 【0128】

化合物（b）として、特に以下の化合物が挙げられる。

## 【0129】

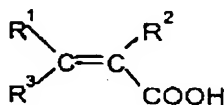
$\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸、 $\beta$ 、 $\gamma$ -不飽和カルボン酸、またはこれらの誘導体。

## 【0130】

特に適する $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸は、以下の式に示されるものである。

## 【0131】

## 【化17】



## 【0132】

上記式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  は、水素原子または $C_1 - C_4$  アルキル基を意味し、このうち、アクリル酸、およびメタアクリル酸が好ましい。

## 【0133】

更に、特に好ましい例には、桂皮酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、 $p$ -ビニル安息香酸、これらの誘導体、例えば無水物、例えば無水マレイン酸および無水イタコン酸、

ハロゲン化物、例えば塩化物、例えば塩化アクリロイルおよび塩化メタクリロイル、

エステル、例えばアルキル基中の炭素原子数が20以下の（シクロ）アルキル（メタ）アクリラート、たとえばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、2-エチルヘキシル、ステアリル、ラウリル、シクロヘキシル、ベンジル、トリフルオロメチル、ヘキサフルオロプロピル、およびテトラフルオロプロピル（メタ）アクリラート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリラート、ポリエチレンモノ（メタ）アクリラート、

多価アルコールのポリ（メタ）アクリル酸エステル、例えばグリセロールジ（メタ）アクリラート、トリメチロールプロパン（メタ）アクリラート、ペンタエリスリトールジエーもしくはトリ（メタ）アクリラート、ジエチレングリコールビス（モノ-（2-アクリルオキシ）エチル）カルボン酸エステル、

フリーラジカル重合性基を含むアルコールのポリ（メタ）アクリラート、例えば（メタ）アクリル酸と、ビニルおよび／またはアリルアルコールとのエステル、

他の脂肪族または芳香族カルボン酸のビニルエステル、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ブタン酸ビニル、ヘキサン酸ビニル、オクタン酸ビニル、デカン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、クロトン酸ビニル、アジピン酸ジビニル、セバシン酸ジビニル、2-エチルヘキサン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル、

他の脂肪族または芳香族カルボン酸のアリルエステル、例えば酢酸アリル、プロピオン酸アリル、ブタン酸アリル、ヘキサン酸アリル、オクタン酸アリル、デ

カン酸アリル、ステアリン酸アリル、パルミチン酸アリル、クロトン酸アリル、サリチル酸アリル、乳酸アリル、シュウ酸ジアリル、コハク酸アリル、グルタル酸ジアリル、アジピン酸ジアリル、ピメリン酸ジアリル、桂皮酸ジアリル、マレイン酸ジアリル、フタル酸ジアリル、イソフタル酸ジアリル、ベンゼン-1, 3, 5-トリカルボン酸トリアリル、フルオロ酢酸アリル、ペルフルオロ酪酸アリル、ペルフルオロオクタン酸アリル、

$\beta$ 、 $\gamma$ -不飽和カルボン酸とその誘導体、例えばビニル酢酸、2-メチルビニル酢酸、3-ブテン酸イソブチル、3-ブテン酸アリル、2-ヒドロキシ-3-ブテン酸アリルおよびジケトン、

スルホン酸、例えばビニルスルホン酸、アリルーおよびメタアリルスルホン酸、およびこれらのエステルおよびハロゲン化物、ベンゼンスルホン酸ビニル、および4-ビニルベンゼンスルホンアミドがある。

#### 【0134】

上述のカルボン酸および／またはスルホン酸の2種類以上の混合物を使用してもよい。

#### 【0135】

重合体IIb1は、重合体IIb1に対して5～100質量%、好ましくは30～70質量%の上述の縮合生成物と、重合体IIb1に対して0～95質量%、特に30～70質量%の化合物(c)を、反応させることにより得られる。

#### 【0136】

2) 以下の成分b1) およびb2) の重合により得られる、単独重合体、ブロック重合体または共重合体(重合体IIb2)、すなわち、

b1) 重合体(IIb2)に対して5～75質量%の、重合可能な化合物(d)、好ましくはフリーラジカル重合可能であり、かつ上述のカルボン酸またはスルホン酸(b)とは異なる不飽和化合物(d)、またはこれらの誘導体若しくはこれらの2種類以上の混合物、および

b2) 重合体IIb2に対して25～95質量%の、主鎖または側鎖にポリエーテルセグメントを含む、平均分子量(数平均)5000以上の他の化合物(c)、

の重合により得られるものである。

【0137】

重合体 I I b 2 の製造に用いられ、フリーラジカル重合可能な化合物 (d) として、以下に具体例を示す。

【0138】

オレフィン性炭化水素、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、ヘキセンまたは高級同族体、およびビニルシクロヘキサン、

(メタ) アクリロニトリル、

ハロゲン含有オレフィン性化合物、例えばフッ化ビニリデン、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、塩化ビニル、ヘキサフルオロプロペン、トリフルオロプロペン、1, 2-ジクロロエチレン、1, 2-ジフルオロエチレンおよびテトラフルオロエチレン、

ビニルアルコール、酢酸ビニル、N-ビニルピロリドン、N-ビニルイミダゾールおよびビニルホルムアミド、

窒化塩化リン、例えば二塩化窒化リン、ヘキサクロロ (トリホスファゼン)、および完全にまたは部分的にアルコキシ、フェノキシ、アミノおよびフルオロアルコキシ基により置換されている、これらの誘導体、例えば重合してポリホスファゼンを生成する化合物、

芳香族、オレフィン性化合物、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、

ビニルエーテル、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、2-エチルヘキシル、シクロヘキシル、ベンジル、トリフルオロメチル、ヘキサフルオロプロピルおよびテトラフルオロプロピルビニルエーテル。

【0139】

更に言うまでもなく、上記化合物 (b) の混合物を用いてもよい。その場合、用いる製造法により、モノマーをランダム配置で含む共重合体、またはブロック共重合体が生成する。

【0140】

これらの化合物 (d) は、上述の縮合生成物と同様に、当業者に公知の慣用の

方法、好ましくはフリーラジカル重合により重合に付される。ここでも、上記化合物(c)に関しての、得られる分子量についての記載が当てはまる。

【0141】

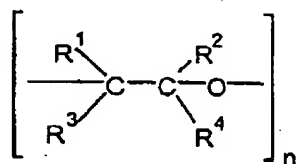
適する化合物(c)は、主に、平均分子量(数平均)が少なくとも5000、好ましくは5000~20,000,000、特に100,000~6,000,000の、リチウムカチオンに溶媒和作用をもたらし、結合剤として機能する化合物である。

【0142】

適する化合物(c)は、例えば、化合物(c)の総質量に対して少なくとも30質量%の以下に示す構造単位を含むポリエーテルおよび共重合体である。

【0143】

【化18】



【0144】

上記式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  はアリール基、アルキル基、好ましくはメチル基、または水素を意味し、これらは相互に同一であっても、異なってもよく、酸素、窒素、硫黄または珪素等のヘテロ原子を含んでもよい。

【0145】

これらの化合物については、例えばM. B. Armand等著、Fast Ion Transport in Solid, Elsevier、ニューヨーク、1979、131~136ページ、またはフランス特許出願公開第7832976号広報に記載されている。

【0146】

化合物(c)は、上述の化合物の混合物から構成されてもよい。

【0147】

重合体I I b 2は、重合体I I b 2の総量に対して5~75質量%、好ましく

は30～70質量%の化合物(d)と、重合体I I b 2に対して25～95質量%、特に30～70質量%の化合物(c)とを、反応させることにより得られる。

【0148】

3) ポリカルボナート、例えばポリエチレンカルボナート、ポリプロピレンカルボナート、ポリブタジエンカルボナートまたはポリビニリデンカルボナート。

【0149】

4) 以下のa)～g)から得られる単独重合体、ブロック重合体および共重合体、すなわち

a) オレフィン性炭化水素、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、プロペン、ヘキセンまたは高級同族体、ブタジエン、シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネン、ビニルシクロヘキセン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-, 1, 4-または1, 5-ヘキサジエン、イソプレンまたはビニルノルボルネン、

b) 芳香族炭化水素、例えばスチレンまたはメチルスチレン、

c) アクリル酸エステルまたはメタアクリル酸エステル、例えばアクリル酸またはメタアクリル酸メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、2-エチルヘキシル、シクロヘキシル、ベンジル、トリフルオロメチル、ヘキサフルオロプロピルまたはテトラフルオロプロピル、

d) アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、N-メチルピロリドン、N-ビニルイミダゾールまたは酢酸ビニル、

e) ビニルエーテル、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、2-エチルヘキシル、シクロヘキシル、ベンジル、トリフルオロメチル、ヘキサフルオロプロピル、テトラフルオロプロピルビニルエーテル、および

f) ハロゲン含有オレフィン性化合物、例えばフッ化ビニリデン、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、塩化ビニル、ヘキサフルオロプロペン、トリフルオロプロペン、1, 2-ジクロロエチレン、1, 2-ジフルオロエチレンおよびテトラフ

ルオロエチレンの重合体および共重合体、好ましくは塩化ビニル、アクリロニトリルまたはフッ化ビニリデンの重合体または共重合体、塩化ビニルと塩化ビニリデンの共重合体、塩化ビニルとアクリロニトリルの共重合体、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの併用、フッ化ビニリデンと、ヘキサフルオロプロピレンと、フッ化ビニル、テトラフルオロエチレンおよびトリフルオロエチレンから選択された化合物と、の三元共重合体、特にフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、更に好ましくは75～92質量%のフッ化ビニリデンと、8～92質量%のヘキサフルオロプロピレンとを含む共重合体。

【0150】

g) 2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジンまたはビニレンカルボナート。

【0151】

上記重合体の製造にあたり、調整剤、例えばメルカプタンを、必要に応じおよび／または所望により使用してもよい。

【0152】

5) ポリウレタン、例えば、以下のa)とb)との反応により得られるもの。すなわち、

a) 炭素原子数6～30の有機ジイソシアナート、例えば脂肪族、非環式ジイソシアナート、例えば1, 5-ヘキサメチレンジイソシアナート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアナート、脂環式ジイソシアナート、例えば1, 4-シクロヘキシレンジイソシアナート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアナートおよびイソホロンジイソシアナート、または芳香族ジイソシアナート、例えばトリレン2, 4-ジイソシアナート、トリレン2, 6-ジイソシアナート、m-テトラメチルキシレンジイソシアナート、p-テトラメチルキシレンジイソシアナート、1, 5-テトラヒドロナフタレンジイソシアナート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、またはこれらの化合物の混合物と、

b) 多価アルコール、例えばポリエステルオール、ポリエーテルオール、およびジオールと、

の反応により得られるポリウレタン。



## 【0153】

上記ポリエステルオールは、複数の末端OH基を含む主に線状の重合体であることが有利であり、2～3個の、特に2個の末端OH基を含む場合が好ましい。ポリエステルオールの酸価は10未満、好ましくは3未満である。このポリエステルオールは、炭素原子数4～15、好ましくは4～6の脂肪族または芳香族ジカルボン酸を、グリコール類、好ましくは炭素原子数2～25のグリコール類を用いて簡単な方法でエステル化することにより、または炭素原子数3～20のラクトンの重合により得られる。使用可能なジカルボン酸の例は、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン酸、および好ましくはアジピン酸、コハク酸である。好適な芳香族ジカルボン酸には、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、またはこれらのジカルボン酸と他のジカルボン酸、例えばジフェン酸、セバシン酸、コハク酸、アジピン酸との混合物がある。上記ジカルボン酸は単独で用いても、混合物として用いてもよい。これらのポリエステルオールの製造用に、ジカルボン酸の代わりに、対応の酸誘導体、例えば無水カルボン酸または塩化カルボニルを用いることが有利となる場合もある。適するグリコールの例はジエチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 10-デカンジオールおよび2, 2, 4-トリメチル-1, 5-ペンタンジオールである。好ましくは1, 2-エタンジオール、1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ジメチロールシクロヘキサン、1, 4-ジエタノールシクロヘキサン、および2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニレン)プロパン(ビスフェノールA)のエトキシ化またはプロポキシ化生成物である。得られるポリウレタンの所望の性質に応じて、上記ポリオールは単独で使用しても、種々の混合比による混合物として使用してもよい。ポリエステルオールの製造用に適するラクトンの例は、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチル- $\beta$ -プロピオラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、および好ましくは $\epsilon$ -カプロラクトンである。

## 【0154】

ポリエーテルオールは、末端ヒドロキシル基と、エーテル結合を有する主に線

状の物質である。適するポリエーテルオールは、環状エーテル、例えばテトラヒドロフランの重合により、または各アルキレン基中の炭素原子数が2～4個の、1種類以上のアルキレンオキシドと、このアルキレン基に結合する2個の活性酸素原子を含む開始剤との反応により容易に製造されるものである。適するアルキレンオキシドの例は、エチレンオキシド、1, 2-プロピレンオキシド、エピクロロヒドリン、1, 2-ブチレンオキシドおよび2, 3-ブチレンオキシドである。これらのアルキレンオキシドは、個々に用いてもよいが、順次用いることも、混合物として用いることも可能である。適する開始剤分子の例は、水、グリコール、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオールおよび1, 6-ヘキサジオール、アミン、例えばエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンおよび4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、およびアミノアルコール、例えばエタノールアミンである。適するポリエステルオールおよびポリエーテルオール、並びにこれらの製造法は、ヨーロッパ特許第416386号公報等に記載されており、適するポリカルボナートジオール、好ましくは1, 6-ヘキサジオールに基づくもの、およびその製造法は、米国特許第4131731号明細書に記載されている。

#### 【0155】

アルコールの総質量に対して30質量%までの、炭素原子数2～20、好ましくは2～10の脂肪族ジオール、例えば1, 2-エタンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 10-デカンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 4-ブタンジオール、1, 4-ジメチロールシクロヘキサン、ネオペンチルグリコールヒドロキシピバレート、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールおよびメチルジエタノールアミン、または炭素原子数8～30の芳香族-脂肪族または芳香族-脂環式ジオールであり、適する芳香族構造は、複素環式系または好ましくは同素環式系、例えばナフタレン、または特にベンゼン誘導体、例えばビスフェノールA、対称にジエトキシル化されたビスフェノールA、対称にジプロポキシル化された

ビスフェノールA、ポリエトキシ化、またはポリプロポキシ化されたビスフェノールA誘導体またはビスフェノールF誘導体、およびこれらの化合物の混合物を用いることが有効である。

【0156】

アルコールの総質量に対して5質量%までの、炭素原子数3～15、好ましくは3～10の脂肪族トリオール、例えばトリメチロールプロパンまたはグリセロール、これらの化合物とエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドとの反応生成物、このような化合物の混合物が特に好ましく使用される。

【0157】

使用される多価アルコールは、中性基等の官能基、例えばシロキサン基、塩基性基、特に第三級アミノ基、または酸性基、またはこれらの塩、または容易に酸基に変換される基を、多価アルコール中に導入された形態で有してもよい。このような基を有するジオール成分、例えばN-メチルジエタノールアミン、ジエチルN, N-ビス(ヒドロキシエチル)アミノメチルリン酸ジエチルもしくはN, N-ビス(ヒドロキシエチル)-2-アミノ酢酸3-スルホプロピル、または上述の基を含み、ポリエステルオールの製造に使用可能なジカルボン酸、例えば5-スルホイソフタル酸が好ましく使用される。

【0158】

酸基の例は、特にリン酸、ホスホン酸、硫酸、スルホン酸、カルボキシルまたはアミノ基である。

【0159】

容易に酸基に変換される基は、特にアルカリ金属、例えばリチウム、ナトリウムまたはカリウムのエステル基または塩であるのが好ましい。

【0160】

6) 上述のポリエステルオール、分子量が10,000から2,000,000、特に50,000～1,000,000の範囲の物質が得られることに留意されたい。

【0161】

7) ポリアミン、ポリシロキサンおよびポリホスファゼン、特に重合体IIb

2の説明のために既に上述したもの。

【0162】

8)例えば、化合物(c)としての重合体IIb1、またはポリウレタンに関して上述したポリエーテルオール。

【0163】

上記重合体IIbの混合物も、勿論、使用可能である。本発明で用いられる共重合体IIbは、その製造法に応じて、モノマーをランダムな分布にて含むことも、ブロック共重合体状に含むこともある。

【0164】

重合体IIaと、IIbとは、当業者に公知の慣用の方法、好ましくはフリーラジカル重合により重合するものである。重合体IIaおよびIIbは、高分子量で用いられても、オリゴマー状で用いられても、或いはこれらの混合物として用いられてもよい。

【0165】

高分子材料II中の重合体IIaの割合は、1～100質量%、好ましくは20から80質量%、特に好ましくは30～70質量%である。これに対応して、高分子材料II中の重合体IIbの割合は、一般に0～99質量%、好ましくは20～80質量%、更に好ましくは30～70質量%である。

【0166】

本発明は、特に以下の組成物に関するものである。

【0167】

重合体IIaが、鎖の末端および/または側部位置に、高温および/またはUV光の使用により、三重項励起状態で水素を引き抜くことが可能な少なくとも1個の反応基R<sub>G</sub>aを含むと共に、鎖の末端および/または側部位置に、R<sub>G</sub>aと異なり、R<sub>G</sub>aと共反応性の少なくとも1種類の反応基R<sub>G</sub>bとを含み、全重合体分子において平均的に、少なくとも1個のR<sub>G</sub>a基と、1個のR<sub>G</sub>bが存在している、上述の組成物、

重合体IIaがアクリラートまたはメタアクリラートの重合体または共重合体であり、ベンゾフェノン単位を有する反応基R<sub>G</sub>aと、ジヒドロジシクロペンタ

ジエン単位を有する反応基 R G b を含む、上述の組成物、

重合体 I I b が、塩化ビニルと、アクリロニトリルと、フッ化ビニリデンとの重合体または共重合体、塩化ビニルと塩化ビニリデンとの共重合体、塩化ビニルとアクリロニトリルとの共重合体、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの併用、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンと、フッ化ビニル、テトラフルオロエチレンまたはトリフルオロエチレンのいずれかとの三元共重合体から選択される、上述の組成物、または

重合体 I I a が、アクリラートまたはメタアクリラートの重合体または共重合体であり、ベンゾフェノン単位を含む反応基 R G a と、ジヒドロジシクロペンタジエン単位を含む反応基 R G b とを含み、重合体 I I b がフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体である、上述の組成物。

#### 【0168】

本発明の組成物は、更に可塑剤 I I I を含んでもよい。しかしながら可塑剤を用いずに加工を行うことも可能である。

#### 【0169】

可塑剤 I I I を用いる場合の、組成物に対する使用割合は、0.1～100質量%、好ましくは0.5～50質量%、特に1～20質量%である。

#### 【0170】

使用される可塑剤 I I I は、非プロトン性溶媒、好ましくは L i イオンに溶媒和作用をもたらすもの、例えば炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピル、炭酸ジイソプロピル、炭酸ジブチル、炭酸プロピレン、

実験式  $C_n H_{n+1} O_m$  ( $n = 2 \sim 30$ 、 $m = 3 \sim 7$ ) で表される環状カルボナート、例えばエチレンカルボナート、1, 2-プロピレンカルボナート、1, 3-プロピレンカルボナート、1, 2-ブチレンカルボナート、1, 3-ブチレンカルボナート、1, 4-ブチレンカルボナート、および2, 3-ブチレンカルボナート、

オリゴアルキレンオキシド、例えばジブチルエーテル、ジ-*tert*-ブチルエーテル、ジペンチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジヘプチルエーテル、ジ

オクチルエーテル、ジニノニルエーテル、ジデシルエーテル、ジドデシルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、1-tert-ブトキシ-2-メトキシエタン、1-tert-ブトキシ-2-エトキシエタン、1, 2-ジメトキシプロパン、2-メトキシエチルエーテル、2-エトキシエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジメチレングリコールtert-ブチルメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、 $\gamma$ -ブチロラクトンおよびジメチルホルムアミド、ジメチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、ジエチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、4, 5-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4, 4-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-エチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-メチル-5-エチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4, 5-ジエチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4, 4-ジエチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、1, 3-ジオキサン-2-オン、4-メチル-1, 3-ジオキサン-2-オン、5-メチル-1, 3-ジオキサン-2-オン、4, 4-ジメチル-1, 3-ジオキサン-2-オン、5, 5-ジメチル-1, 3-ジオキサン-2-オン、4, 6-ジメチル-1, 3-ジオキサン-2-オン、4, 4, 6-トリメチル-1, 3-ジオキサン-2-オン、5, 5-ジエチル-1, 3-ジオキサン-2-オン、スピロ(1, 3-オキサ-2-シクロヘキサノン)-5', 5', 1', 3'-オキサシクロヘキサノン、

# 【0171】

4-ジメチル-エトキシシリル-1, 2-ブチレンカルボナート、

式 $R^1 OCOOR^2 OCOOR^3$  ( $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3 = C_1 - C_2$ 。炭化水素) で表されるジカルボン酸エステル、

式 $R^1 COOR^2$  ( $R^1$  および  $R^2 = C_1 - C_2$ 。炭化水素) で表される有機エステル、

一般式 $C_n H_{2n+2}$  ( $7 < n < 50$ ) で表される炭化水素、

有機リン化合物、例えばリン酸エステルおよびホスホン酸エステル、例えばリン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリブチル、

リン酸トリイソブチル、リン酸トリペンチル、リン酸トリヘキシル、リン酸トリオクチル、リン酸トリス（2-エチルヘキシル）、リン酸トリデシル、リン酸ジエチル-n-ブチル、リン酸トリス（ブトキシエチル）、リン酸トリス（2-メトキシエチル）、リン酸トリス（テトラヒドロフリル）、リン酸トリス（1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチル）、リン酸トリス（1H, 1H-トリフルオロエチル）、リン酸トリス（2-（ジエチルアミノ）エチル）、リン酸トリス（メトキシエトキシエチル）、トリス（メトキシエトキシ）トリフルオロホスファゼン、リン酸トリス（エトキシカルボニルオキシエチル）、ホスホン酸ジエチルエチル、ホスホン酸ジプロピルプロピル、ホスホン酸ジブチルブチル、ホスホン酸ジヘキシルヘキシル、ホスホン酸ジオクチルオクチル、ホスホノ酢酸エチルジメチル、ホスホノ酢酸メチルジエチル、ホスホノ酢酸トリエチル、2-ヒドロキシプロピルホスホン酸ジメチル、2-ヒドロキシプロピルホスホン酸ジエチル、2-ヒドロキシプロピルホスホン酸ジプロピル、ジエトキシホスフィニル蟻酸エチル、ホスホノ酢酸トリメチル、ホスホノ酢酸トリプロピル、ホスホノ酢酸トリブチル、

#### 【0172】

有機硫黄化合物、例えば硫酸エステル、スルホン酸エステル、スルホキシド、スルホン、亜硫酸エステル、例えば亜硫酸ジメチル、亜硫酸ジエチル、亜硫酸グリコール、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ジプロピルスルホン、ジブチルスルホン、テトラメチレンスルホン、メチルスルホラン、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジプロピルスルホキシド、ジブチルスルホキシド、テトラメチレンスルホキシド、メタンスルホン酸エチル、1, 4-ブタンジオール、ビス（メタンスルホナート）、硫酸ジエチル、硫酸ジプロピル、硫酸ジブチル、硫酸ジヘキシル、硫酸ジオクチル、 $\text{SO}_2\text{CIF}$ 、

ニトリル、例えばアクリロニトリル、

分散剤、特に界面活性体構造を有するもの、

およびこれらの混合物。

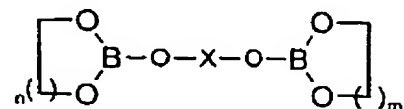
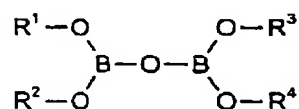
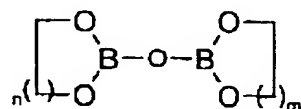
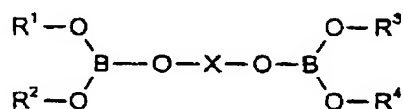
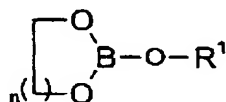
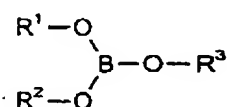
#### 【0173】

更に、非常に一般的に好適に用いられる有機化合物、例えばアルカン $\text{C}_n\text{H}_x$ 、

$F_y$  ( $n=5\sim 30$ 、 $x+y=2n+2$ )、エーテル $C_n H_x F_y O_z$  ( $n=5\sim 30$ 、 $x+y=2n+2$ 、 $z=1\sim 4$ )、ケトン $C_n H_x F_y O$  ( $n=5\sim 30$ 、 $x+y=2n$ )、エステル $C_n H_x F_y O_2$  ( $n=5\sim 30$ 、 $x+y=2n$ )、炭酸エステル $C_n H_x F_y O_3$  ( $n=5\sim 30$ 、 $x+y=2n$ )、ラクトン $C_n H_x F_y O_2$  ( $n=5\sim 20$ 、 $x+y=2n-2$ )、環式炭酸エステル $C_n H_x F_y O_3$  ( $n=5\sim 30$ 、 $x+y=2n-2$ )、および下式で示されるハウ酸エステル(式中、 $R^1-R^4=C_1-C_{10}$ 炭化水素、 $X=C_1-C_{10}$ 炭化水素、 $Si(CH_3)_2$ 、 $m=1$ または2)：

【0174】

【化19】、



【0175】

特にハウ酸トリメチル、ハウ酸トリエチル、ハウ酸トリプロピル、ハウ酸トリブチル、ハウ酸トリメチレン、2-メチルー1, 3, 2-ジオキサボリナン、2-ブチルー1, 3, 2-ジオキサボリナン、2-プロピルー1, 3, 2-ジオキサボリナン、2-ブチルー1, 3, 2-ジオキサボリナン、2-フェニルー1, 3, 2-ジオキサボリナンを、可塑剤Vとして使用してもよい。

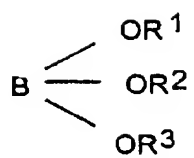
【0176】

更に、以下の式(E1)～(E5)の少なくとも1種類のエステルを可塑剤(V)として使用してもよい。



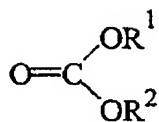
【0177】

【化20】



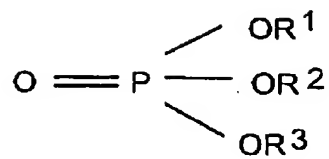
(E1)

【化21】



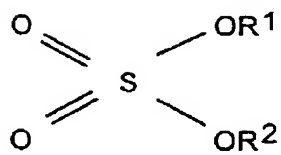
(E2)

【化22】



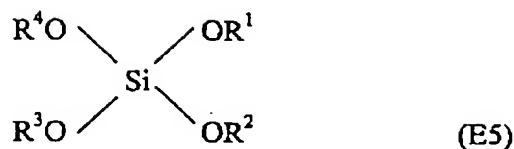
(E3)

【化23】



(E4)

【化24】



## 【0178】

上記式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  および  $\text{R}^4$  は同一であっても、異なってもよく、それぞれ独立に直鎖状または分岐状  $\text{C}_1 - \text{C}_4$  アルキル基、 $(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n - \text{CH}_3$  ( $n = 1 \sim 3$ )、 $\text{C}_3 - \text{C}_6$  シクロアルキル基、芳香族炭化水素を意味し（これらは更に置換されていてもよい）、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  および  $\text{R}^4$

の少なくとも1つは  $(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n - \text{CH}_3$  ( $n = 1 \sim 3$ ) を意味するものである。

## 【0179】

上記式 (E1) ～ (E5) のエステルのうち、式 (E3) のリン酸エステルが好ましく用いられる。

## 【0180】

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、および  $\text{R}^3$  および／または  $\text{R}^4$ （存在する場合）の例は、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、 $t$ ert-ブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、ベンジル、および  $(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n - \text{CH}_3$  ( $n = 1 \sim 3$ ) であるが、上述のように  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  および  $\text{R}^4$  の少なくとも1つは  $(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n - \text{CH}_3$  ( $n = 1 \sim 3$ 、好ましくは1または2) でなければならない。

## 【0181】

更に、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、および  $\text{R}^3$  および／または  $\text{R}^4$ （存在する場合）が同一であり、 $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_3$  または  $(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_2 - \text{CH}_3$  である場合の式 (E1) ～ (E5) のエステルを用いることが好ましい。ここでも対応のリン酸エステルが好ましく使用される。

## 【0182】

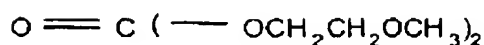
特に好ましい化合物の例は、以下の式(E1a)～(E5a)で示される化合物である。

【0183】

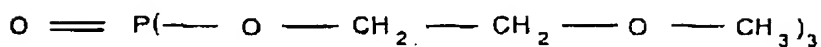
【化25】



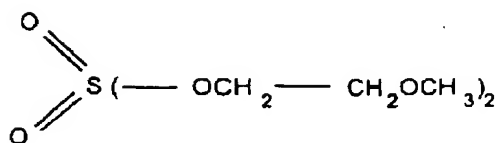
(E1a)



(E2a)



(E3a)



(E4a)

及び



(E5a)

【0184】

性質に関して、本明細書に記載したエステルがフォイルにおける可塑剤として極めて適しており、一般に室温で $\leq 10 \text{ mPa s}$ 、好ましくは $\leq 5 \text{ mPa s}$ 、特に $\leq 3 \text{ mPa s}$ の粘度を有する。これらの物質(エステル)の沸点は、それぞれ大気圧にて測定した場合、一般に約 $200^\circ$ 以上、好ましくは約 $250^\circ\text{C}$ 以上、特に約 $300^\circ\text{C}$ 以上である。更にこれらの物質は、使用における約 $-50^\circ\text{C} \sim 1$

50℃の温度で、約 $10^{-5}$ ～約 $10^0$ の十分に低い蒸気圧を有する。上記沸点により、これらの物質は蒸留可能であり、高純度で製造される。更にこれらのエステルは大気圧下の広い温度範囲で液体であり、一般には約-30℃、好ましくは約-40℃に温度を下げても、依然、液体状である。上記エステルは、再充電可能なLiイオンバッテリー用の電解質組成物における溶媒として、約80℃以上、好ましくは約120℃以上、更に好ましくは約150℃以上の温度で使用される。

#### 【0185】

本発明で使用されるエステルは、上述の可塑剤との混合物としても使用可能である。

#### 【0186】

溶媒を組み合わせ、その粘度を十分に低いものとし、伝導性塩のイオンに強力な溶媒和作用を付与可能とし、広い温度範囲にわたり液体状であり、電気化学的および化学的に十分に安定であり、加水分解抵抗性を有する溶媒混合物を得ることが好ましい。

#### 【0187】

本発明において用いられるエステルは、例えばK. Mura Kami in Chem. High Polymers (Japan), 7, 188-193ページ(1950)、およびH. Steinberg Organoboron Chemistry, 第5章、J. Wiley & Sons, N.Y. 1964に記載されているような、慣用の方法で製造される。この製造は、通常、エステルの基となる酸、酸無水物または塩化物、例えば $C(O)Cl_2$ 、 $POCl_3$ 、 $SO_2Cl_2$ 、および $SiCl_4$ から出発し、これを対応の一価もしくは多価アルコールまたはエステルオールと公知方法で反応させる。

#### 【0188】

本発明の組成物は、無機または有機、好ましくは有機、液体希釈剤に溶解または分散可能である。この場合、得られた混合物の粘度は100～50000 mPa sであるのが好ましく、次いで公知方法、例えば吹付塗布、流し込み、浸漬、スピンコーティング、ローラー塗布、凸版印刷、凹版印刷、平板印刷、またはスクリーン印刷により支持体材料に施与される。この後の加工は通常の方法、例え

ば希釈剤の除去および混合物の硬化により行われる。

#### 【0189】

適する有機希釈剤は、脂肪族エーテル、特にテトラヒドロフランおよびジオキサン、炭化水素、特に炭化水素混合物、例えばベンジン、トルエンおよびキシレン、脂肪族エステル、特に酢酸エチルおよび酢酸ブチル、ケトン類、特にアセトン、メチルメチルケトンおよびシクロヘキサノン、およびDMFおよびNMPである。これらの希釈剤を組み合わせ使用することも可能である。

#### 【0190】

適する担体材料は、一般に電極として使用される材料、好ましくは金属、例えばアルミニウムおよび銅である。また、一時的に仮の担体、例えばフォイル、特にポリエチレンテレフタレートフォイル等のポリエステルフォイルを使用してもよい。この様なフォイルは、好ましくはポリシロキサンの剥離塗布を施されたものであるのが有利である。

#### 【0191】

固体電解質とセパレーターも、射出成形、溶融注入成形（メルトキャストイング）、プレス成形、配合（compounding）、または押出成形等により熱可塑的に製造され、必要に応じて次に本発明の混合物のカレンダー工程に付されるものである。

#### 【0192】

本発明の混合物を皮膜形成に付した後、溶媒または可塑剤等の揮発成分が除去される。

#### 【0193】

本発明の組成物の架橋は、公知方法により、例えばイオン線、電離線、電子ビーム（好ましくは加速電圧20～2000kV、線量5～50Mrad）、UV光または可視光の照射により行われ、ベンジルジメチルケタールや1, 3, 5-トリメチルベンゾイルトリフェニルホスフィンオキシド等の開始剤を、慣用の方法で、重合体IIaに対する最大使用量を特に好ましくは1質量%として添加するのが好ましく、更に架橋を通常0.5～15分で、フリーラジカル重合による熱架橋により、好ましくは60℃を超過する温度で行うのが好ましい。更にアゾ

ビスイソブチロニトリル等の開始剤を、重合体 I I a に対する最大使用量を通常 5 質量%、好ましくは 0.05～1 質量%として添加すると有利である。更に本発明における組成物の架橋は電気化学的に誘発された重合、またはイオン性重合、例えば酸触媒によるカチオン性重合により行われるのが好ましく、この場合の適する触媒は、主に酸、好ましくはルイス酸、例えば  $\text{BF}_3$ 、または特に  $\text{LiBF}_4$  または  $\text{LiPF}_6$  である。 $\text{LiBF}_4$  または  $\text{LiPF}_6$  等のリチウムイオンを含む触媒は、固体電解質またはセパレーター中に伝導性塩として残存することが有利である。

#### 【0194】

上記の架橋は、不活性ガスの使用により行われてもよいが、これが必要というわけではない。

#### 【0195】

本発明の組成物が、電気化学セルにおける固体電解質またはセパレーターとして用いられる場合は、解離性リチウムカチオン含有化合物、いわゆる伝導性塩、および必要に応じて他の添加剤、特に好ましくは有機溶媒等、いわゆる電解質が導入される。

#### 【0196】

これらの物質の一部または全部は、本発明の組成物と、層の製造中に混合されてもよいが、製造後の層に導入されてもよい。

#### 【0197】

本発明で使用される伝導性塩は、一般に公知の、例えばヨーロッパ特許出願公開第 0096629 号公報に記載の伝導性塩である。本発明で好ましく使用される伝導性塩の例は、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_2$ 、 $\text{LiC}[(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})\text{SO}_2]_3$ 、 $\text{Li}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})\text{SO}_2$ （それぞれ  $n$  は 2～20）、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSiF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $(\text{RSO}_2)_n\text{Xli}$  ( $n\text{X} = 1\text{O}, 1\text{S}, 2\text{N}, 2\text{P}, 3\text{C}, 3\text{Si}$ 、 $\text{R} = \text{C}_m\text{F}_{2m+1}$  ( $m = 0 \sim 10$ ) または  $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$  炭化水素)、 $\text{Li}$  イミド塩、またはこれらの 2 種類以上の混

合物である。このうち、好ましく使用される伝導性塩はLiPF<sub>6</sub>である。

【0198】

適する有機電解質は、「可塑剤」として上述した化合物であり、慣用の有機電解質、好ましくはエステル、例えばエチレンカルボナート、プロピレンカルボナート、ジメチルカルボナートおよびジエチルカルボナートまたはこれらの化合物の混合物を用いるのが好ましい。

【0199】

電気化学セルに適する本発明の固体電解質、セパレーターおよび／または電極の厚さは5～500μm、好ましくは10～500μm、更に好ましくは10～200μm、特に好ましくは20～100μmである。

【0200】

本発明で使用される組成物は、電気化学セルにおいて単独の固体電解質および／またはセパレーターおよび／または電極として、または他の固体電極、セパレーターおよび／または電極との混合物としても使用可能であるが、固体電解質としての使用が好ましい。

【0201】

また、固体電解質および／またはセパレーターとして使用する場合、本発明の組成物を慣用のセパレーターと組み合わせて使用することも可能である。この場合、本発明によると、全ての慣用のセパレーターとの組合わせ使用が可能である。

【0202】

この具体例を以下に記載する。

【0203】

例えば、商品名Celgard（登録商標）およびHipore（登録商標）として市販され、ヨーロッパ特許出願公開第0718901号公報およびヨーロッパ特許第0715364号公報（これら公報は参考のため、その全内容が本明細書に組み込まれているものとする）に記載されている、微孔性ポリオレフィンフォイルによるセパレーター。ポリエチレンフォイル、ポリプロピレンフォイル、およびポリエチレンまたはポリプロピレンと他の重合体とのブレンドを含むフォイルも同様に簡単に使用される。

## 【0204】

例えばヨーロッパ特許出願第0798791号公報（同公報も参考のため、その全内容が本明細書に組み込まれているものとする）に記載のような、Goretex社製の微孔性ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）フォイル。

## 【0205】

羊毛、繊維および不織布複合体、いわゆる「不織布」。これらの全ては繊維質の高分子材料、例えばポリオレフィン、ポリアミドおよびポリエステル繊維を用いて製造される。

## 【0206】

商品名Nafion（登録商標）として市販されているフォイル。

## 【0207】

フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロペンの共重合体を基剤とするフォイル。例えば米国特許第5540741号明細書、および米国特許第5478668号明細書に記載されている。

## 【0208】

押出により得られる充填剤含有単独重合体、ブロック重合体および共重合体であって、

（a）オレフィン性炭化水素、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、プロペン、ヘキセンまたは高級同族体、ブタジエン、シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネン、またはビニルシクロヘキセン、

（b）芳香族炭化水素、例えばスチレンおよびメチルスチレン、

（c）アクリル酸およびメタアクリル酸、例えばアクリル酸またはメタアクリル酸メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、2-エチルヘキシル、シクロヘキシル、ベンジル、トリフルオロメチル、ヘキサフルオロプロピルまたはテトラフルオロプロピル、

（d）アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、N-メチルピロリドン、N-ビニルイミダゾール、または酢酸ビニル、

（e）ビニルエーテル、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブ



チル、イソブチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、2-エチルヘキシル、シクロヘキシル、ベンジル、トリフルオロメチル、ヘキサフルオロプロピルまたはテトラフルオロプロピルビニルエーテル、

(f) ハロゲン含有オレフィン性化合物、例えば塩化ビニル、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、塩化ビニリデン、ヘキサフルオロプロペン、トリフルオロプロペン、1, 2-ジクロロエテン、1, 2-ジフルオロエテンまたはテトラフルオロエテン、

から製造されるもの。これらの重合体で使用される充填剤は、本発明で使用される固体 (I a) である。この種の押出フォイルの組成並びに製造に関する詳細は、ドイツ特許出願公開第19713072. 0号公報に記載されている。

#### 【0209】

この種の複合体セパレーター／固体電解質を製造するために、本発明の組成物を含む少なくとも1層の第一のセパレーター層を、慣用のセパレーターを含む少なくとも1層の第二のセパレーター層と結合する。上記のように、本発明において、これらの層を結合するためにはあらゆる公知方法を用いることが可能である。従って、第一の層の第二の層への施与は、無圧法、例えば第一の層用の出発材料の、例えばキャストイングまたはナイフコーティング、および加圧加工法、例えば押出、張合せ法、特に加熱張合せ法 (hot lamination)、カレンダーリングまたは加圧成形により行われる。このように製造される複合成分を、架橋することも、電磁線、電気化学的もしくは熱的に硬化される。更に、少なくとも1層の第一の層に用いられる出発材料を、まず完全にまたは部分的に熱架橋または硬化させ、次いで上記のように本発明により用いられる第二の層と、加圧下もしくは圧力をかけずに結合する。得られた複数のフォイル、すなわち少なくとも1層の、フォイル状の第一の層と、フォイル状の慣用のセパレーターを結合する場合、張合せ法によるのが好ましく、一般には約100～160℃、好ましくは約115～約140℃ (加熱張合せ法) により行われ、各場合における正確な温度は、特に、使用される慣用のセパレーターに依存して変化する。例えば、ポリプロピレンフィルムが使用される場合には、ポリエチレンフィルムが使用される場合よりもやや高い温度を使用してもよい。更に、第一の層の組成物は、張合せによる複

合素子の製造中に、完全または部分的に架橋状態であってもよく、張合せにより得られた複合素子を、必要に応じて、再度架橋してもよく、または後架橋を行わずに直接使用してもよい。

#### 【0210】

得られた複合セパレーター／固体電解質を、電気化学セルにおけるセパレーター／固体電解質として使用する場合、複合セパレーター／固体電解質を慣用のアノードおよびカソードと結合する。更に、解離可能なリチウムカチオン含有化合物、いわゆる伝導性塩と、必要に応じて他の添加剤、特に有機溶媒、いわゆる電解質等が導入される。ここに挙げた物質の一部または全てを、本発明における複合セパレーター／固体電解質の製造の間に混合するか、若しくはその製造の後に導入する。

#### 【0211】

使用した伝導性塩は、上述の一般に公知の伝導性塩であってもよい。

#### 【0212】

更に、本発明は、特に電気化学セルにおいて、好ましくはフォイルの形状で、更に好ましくは総体的な厚さが15～1500  $\mu\text{m}$ 、特に50～500  $\mu\text{m}$ のフォイルの形状で使用可能であり、少なくとも1層の、化合物I bまたは化合物I cを含有する上記定義による組成物を含む第一の層と、少なくとも1層の、固体I aを含有し、化合物I cおよびI b含有しない上記定義による組成物を含む第二の層とを具備する複合素子に関する。この複合素子を慣用の電極、例えばグラファイト製のアノード等と結合してもよい。上記定義による第一の層は、化合物I bを含み、これにより以下の素子が得られる。

#### 【0213】

アノード（慣用のもの）／第二の層（セパレーター）／第一の層（カソード）

更に、上述の型の複合素子を製造するための方法について説明する。この方法は以下の工程を含むものである。

#### 【0214】

(I) 上述の、少なくとも1層の第一の層の製造、

(II) 上述の、少なくとも1層の第二の層の製造、および

(I I I) これに次ぐ、少なくとも1層の第一の層の、少なくとも1層の第二の層との、慣用の塗布方法による結合。

【0215】

少なくとも1層の第二の層は、一時的な担体上に製造されるのが好ましい。本発明において、通常使用される一時的な担体、例えばポリエステルまたは紙の剥離フィルム、好ましくは被覆処理された、例えばシリコン化ポリエステルフィルムが使用される。しかしながら、この第二の層を常設の担体上、例えば散逸電極上に製造しても、または担体を全く用いずに製造してもよい。

【0216】

上述の層の結合または製造は、フィルムの塗布または製造のための無加圧法、例えばキャストイングまたはナイフコーティングにより、または加圧法、例えば押出、張合せ、好ましくは加熱張合せ、カレンダーリングまたは加圧成形により行われる。このように製造された複合素子を、必要に応じて電磁線により、または電気化学的もしくは熱的に架橋または硬化してもよい。

【0217】

上記説明からわかるように、剥離フィルム／セパレーター（第二の層）／電極（第一の層）を構成要素として含む複合素子が、容易に製造される。

【0218】

更に、両面被覆により、アノード／セパレーター／カソードを構成要素として含む複合素子を提供することが可能である。

【0219】

この場合の操作を以下に説明する。

【0220】

まず、第一の化合物 I c、例えばグラファイト、導電性ブラック、高分子材料 I I、伝導性塩および可塑剤、例えばプロピレンカルボナートを混合し、得られた混合物を散逸電極上にキャストし、次いでUV光を照射する（成分1）。次いでカソード材料、例えば  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を伝導性ブラックで被覆した散逸電極に施与し、固体 I a を含み、化合物 I b、I c は含まない本発明の組成物と、伝導性塩と、可塑剤との混合物を電極上にキャストする。次いで、この複合体にUV

光を照射する（成分2）。上記の2成分を結合することにより、電気化学セルとして、いかなる所望の固体状および／または液体状電解質と組み合わせても使用可能な複合素子が得られる。

#### 【0221】

固体電解質／アノードまたは固体電解質／カソードまたはカソード／固体電解質／アノードから成るいずれの複合体も、他に添加剤を用いずに、セパレータフoilとアノードフoilおよび／またはカソードフoilを、 $>80^{\circ}\text{C}$ の温度で張合せることにより製造されるものである。この場合、例えば固体Iaを含む本発明の組成物を、慣用のアノードまたはカソード上に積層、アノードまたはカソード／固体電解質（セパレーター）複合体を得ることも簡単に行われる。この複合体を更に、慣用のカソードまたはアノードと組み合わせて用いることも可能である。

#### 【0222】

上記のアノード／セパレーター／カソード複合素子も担体または散逸電極を用いずに製造可能である。これは、上述の第一の層と第二の層から成る複合素子が、電気化学セルとして使用されるに十分な機械安定性を有するためである。

#### 【0223】

本発明による組成物は、以下の形態で用いられる。

#### 【0224】

【表1】

カソード	固体電解質／セパレーター	アノード
慣用のもの	本発明の組成物	慣用のもの
本発明の組成物	本発明の組成物	本発明の組成物
本発明の組成物	本発明の組成物	慣用のもの
慣用のもの	本発明の組成物	本発明の組成物
慣用のもの	慣用のもの	本発明の組成物
本発明の組成物	慣用のもの	慣用のもの

## 【0225】

このような形態の複合素子を、皮膜形成または他の加工における慣用の方法、例えばキャストイングおよび張合せ法（ラミネーション）を用いる本発明の成形について上述したと同様の方法で製造する。使用する固体電解質／セパレーターは、上記の複合セパレーター／固体電解質であってもよい。

## 【0226】

この種の複合素子に、電解質および伝導性塩を、層同士の結合の前、または好ましくは後に、必要に応じて適当な散逸電極、例えば金属フォイルと接触させた後に、またはバッテリーのケースに複合素子を導入した後に充填する。これにより、本発明の混合物を使用する場合（特に上述固体をセパレーターに含み、場合によっては電極にも含んで使用することにより）、層の特別の微孔性構造により、電解質と伝導性塩の取り込みと、空孔中の空気の排除が可能となる。充填は、使用する電解質に応じて、0℃～約100℃の温度で行われる。

## 【0227】

本発明における電気化学セルは、特に自動車用、装置用または扁平のバッテリーとして使用される。

## 【0228】

上記説明から明らかなように、本発明は、本発明の組成物の使用法、並びに固体電解質、セパレーター、電極、センサー、エレクトロクロミックウインドウ、ディスプレイ、キャパシター、イオン伝導性フォイルまたは機載バッテリー、静止装置用バッテリー、装置バッテリー、または電気装置用バッテリーを製造するための上述の複合素子、並びにそれぞれ本発明の混合物または上述の複合素子を含む、固体電解質、セパレーター、電極、センサー、エレクトロクロミックウインドウ、ディスプレイ、キャパシター、イオン伝導性フォイルまたは機載バッテリー、静止装置用バッテリー、装置バッテリー、または電気装置用バッテリーにも関するものである。

## 【0229】

更に、本発明は上述の固体電解質、セパレーターもしくは電極、またはこれらの2種類以上の組合わせを含む電気化学セル、および上述の電気化学セルの自動

車用バッテリー、装置用バッテリーまたは扁平バッテリーとしての使用法に関する。

### 【0230】

以下に実施例を挙げて、本発明を更に詳細に説明する。

### 【0231】

図1は実施例1により得られた電気化学セルを稼動させた（電圧：4.15V）結果を示す。

### 【0232】

#### 製造実施例1（PA1）

まず、800gのキシレンを85℃に暖めた。次いで、  
100gのアクリル酸ラウリル、  
300gのアクリル酸ジヒドロジシクロペンタジエニル、  
120gのメタアクリル酸グリシジル、  
480gのアクリル酸エチルヘキシル、および  
2gのメルカプトエタノール、  
の混合物から成る供給材料Iと、  
30gのWako V59（アゾ開始剤V59）、および  
200gのキシレン、  
の混合物から成る供給材料IIと、の供給を同時に開始した。

### 【0233】

供給材料Iを、1.5時間で、供給材料IIを2時間で、それぞれ反応器に導入した。この操作の間、温度を80～90℃に保持した。次いで混合物を90℃にて更に3時間反応させた。

### 【0234】

次いで、  
166gの4-ヒドロキシベンゾフェノンと、  
0.83gのジメチルアミノピリジンと、から成る混合物を添加した。得られた混合物を更に2～3時間反応させ、エポキシド価<0.01に達した。

### 【0235】

製造実施例2 (PA2)

まず、800 gのキシレンを85℃に暖めた。次いで、  
232.5 gのアクリル酸ラウリル、  
232.5 gのアクリル酸ジヒドロシクロペンタジエニル、  
93 gのメタアクリル酸グリシジル、および  
442 gのアクリル酸エチルヘキシル、  
の混合物から成る供給材料Iと、  
30 gのWako V59 (アゾ開始剤V59)、および  
200 gのキシレン、  
の混合物から成る供給材料IIと、を1.5時間(供給材料I)、および2時間  
(供給材料II)で、同時に反応器に導入した。この操作の間、温度を80～90℃に保持した。

## 【0236】

次いで混合物を90℃にて更に3時間反応させた。

## 【0237】

更に、

128.65 gの4-ヒドロキシベンゾフェノン、  
0.65 gのジメチルアミノピリジン、および  
128.65 gのキシレン、から成る混合物を添加した。得られた混合物を更に2～3時間反応させ、エポキシド価<0.01に達した。

## 【0238】

実施例1

まず、6 gのフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (Kynarf lex (登録商標) 2801、ELF-Atochem) のトルエン/メチルエチルケトン (7.5:50) 溶液64 gと、製造実施例1により得られた、4.6 gのPA1のキシレン溶液を添加した。次いで1.7 gのリン酸トリス (2-エチルヘキシル) を添加した。

## 【0239】

次いで、得られた組成物を担体材料上に50℃でナイフコートし、10分間で

溶媒を除去し、乾燥した被覆を剥離し、約  $23\ \mu\text{m}$  厚のフィルムを得た。これを、超光活性蛍光灯(superactinic fluorescent tube) (TL09、フィリップ社製) による場で  $5\ \text{cm}$  の距離で5分間にわたる照射により光架橋させた。

#### 【0240】

得られたフィルムを固体電解質として用い、カソードとしての  $\text{LiCoO}_2$ 、およびアノードとしてのグラファイトと結合し、サーキュラーサンドウィッチセルを得た。 $\text{LiPF}_6$  を伝導性塩として、エチレンカルボナートとジエチレンカルボナートとの1:1混合物を液体電解質として用い、 $4.15\ \text{V}$  の電圧印加により稼動する電気化学セルを得た。

#### 【0241】

このセルを用いた、バッテリーについてのデータを以下に示す。

##### バッテリーテスト

カソード領域:  $1\ \text{cm}^2$

アノード領域:  $1\ \text{cm}^2$

単位領域あたりのカソード質量:  $263.6\ \text{g}/\text{m}^2$

電解質:  $1\ \text{M}\ \text{LiPF}_6$  / エチレンカルボナート (EC) : ジエチレンカルボナート (DEC) = 1 : 1

上記バッテリーの稼動の結果を図1に記載する。このセルの、例えば5回目の放電サイクルにおけるカソードにおけるキャパシタンスは  $86\ \text{mAh}/\text{g}$  であることがわかる (表1参照)。

#### 【0242】

##### 【表2】



表 1

サイクル No.	半サイクル	電流密度 [mA/cm <sup>2</sup> ]	キャパシタンス率 [mAh/g]	
			充電	放電
1	c (Liアウト)	0.5	97.1	
	d (Liイン)	-1.0		94.3
2	c (Liアウト)	0.5	93.8	
	d (Liイン)	-1.0		90.9
3	c (Liアウト)	0.5	92.0	
	d (Liイン)	-1.0		91.5
4	c (Liアウト)	0.5	91.1	
	d (Liイン)	-1.0		89.0
5	c (Liアウト)	0.5	88.4	
	d (Liイン)	-1.0		86.0
6	c (Liアウト)	0.5	85.0	
	c (Liアウト)	0.25	5.3	
	d (Liイン)	-3.0		23.1
7	c (Liアウト)	1.0	16.2	
	d (Liイン)	-2.0		40.2
8	c (Liアウト)	1.0	37.5	
	d (Liイン)	-2.0		36.7
9	c (Liアウト)	1.0	35.6	
	d (Liイン)	-2.0		32.7
10	c (Liアウト)	1.0	31.8	
	d (Liイン)	-2.0		28.5
11	c (Liアウト)	1.0	27.6	
	d (Liイン)	-2.0		24.5
12	c (Liアウト)	0.5	31.9	
	c (Liイン)	0.25	4.8	

【0243】

## 実施例 2

5 g の P A 2 をキシレンの 5 0 % 溶液として含む溶液を用いた以外は、実施例

1と同様の方法により、本発明の組成物を製造した。更に、1.7gのリン酸トリス(2-エチルヘキシル)を使用した。

【0244】

得られた組成物を、実施例1と同様に厚さ29 $\mu$ mのフィルムに加工した。このフィルムを、実施例1に記載のような5分間の光照射により光架橋させた。このフィルムを実施例1と同様に用い、サンドウィッチ状のセルを製造した。

【0245】

これを実施例1のセルの場合と同様にテストした。

【0246】

このセルを用いたバッテリーのデータを以下に示す。

バッテリーテスト

カソード領域：1cm<sup>2</sup>

アノード領域：1cm<sup>2</sup>

単位領域あたりのカソード質量：270g/m<sup>2</sup>

電解質：1M LiPF<sub>6</sub> / エチレンカルボナート(EC) : ジエチレンカルボナート(DEC) = 1 : 1

上記バッテリーの稼働の結果を図2に記載する。このセルの、例えば5回目の放電サイクルにおけるカソードにおけるキャパシタンスは109mAh/gであることがわかる(表2参照)。

【0247】

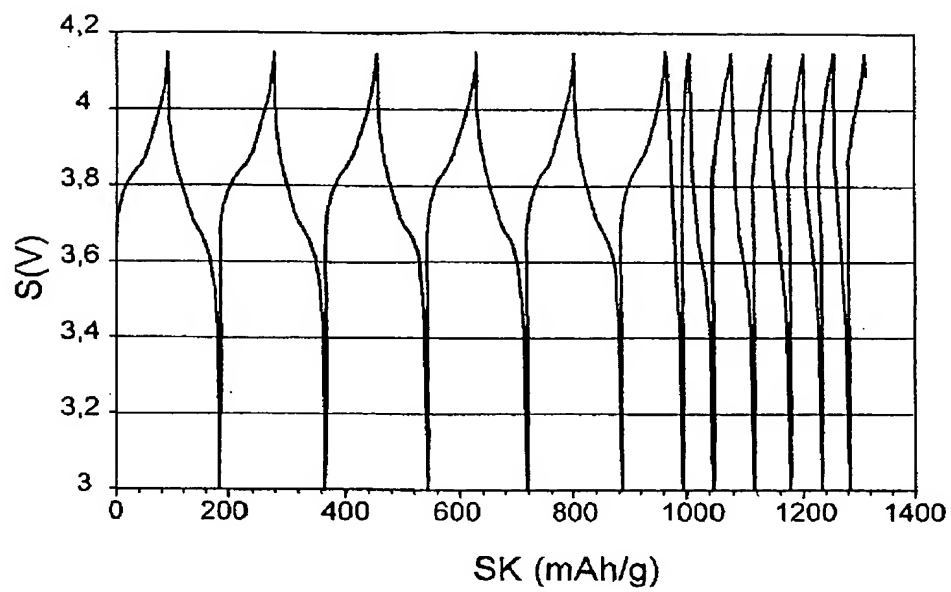
【表3】

表 2

サイクル No.	半サイクル	電流密度 [mA/cm <sup>2</sup> ]	キャパシタンス率 [mAh/g]	
			充電	放電
1	c (Liアウト)	0.5	124.0	
	d (Liイン)	-1.0		113.2
2	c (Liアウト)	0.5	115.2	
	d (Liイン)	-1.0		111.8
3	c (Liアウト)	0.5	113.2	
	d (Liイン)	-1.0		110.5
4	c (Liアウト)	0.5	111.4	
	d (Liイン)	-1.0		109.3
5	c (Liアウト)	0.5	110.6	
	d (Liイン)	-1.0		108.9
6	c (Liアウト)	0.5	108.8	
	c (Liアウト)	0.25	5.5	
	d (Liイン)	-3.0		93.1
7	c (Liアウト)	1.0	84.0	
	d (Liイン)	-2.0		98.7
8	c (Liアウト)	1.0	98.5	
	d (Liイン)	-2.0		98.1
9	c (Liアウト)	1.0	98.9	
	d (Liイン)	-2.0		98.2
10	c (Liアウト)	1.0	99.4	
	d (Liイン)	-2.0		98.6
11	c (Liアウト)	1.0	99.8	
	d (Liイン)	-2.0		98.7
12	c (Liアウト)	0.5	106.1	
	c (Liイン)	0.25	5.0	

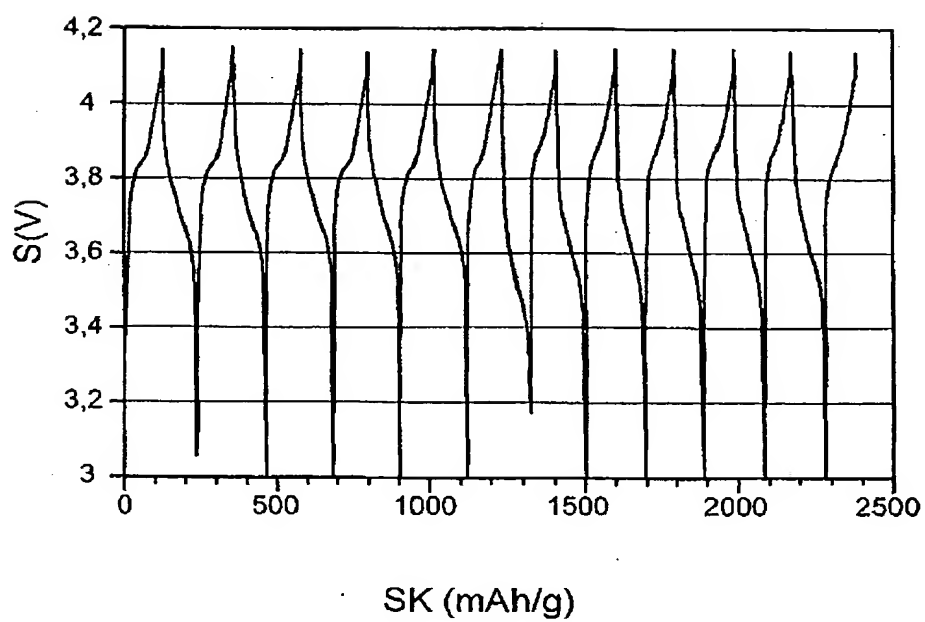
【図1】

FIG.1



【図2】

FIG.2



【手続補正書】特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成12年9月7日(2000.9.7)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 固体I a、または電気化学セルのカソード材料として作用する化合物I b、または電気化学セルのアノード材料として作用する化合物I c、または固体I aと化合物I bまたは化合物I cとの混合物である、一次粒径5 nm～100  $\mu$ mの、0～1質量%未満のピグメント(I)、および

(b) (I I a) 鎖の末端および/または側方位置に、熱および/またはUV照射により架橋反応可能な反応基(R G)を含み、鎖の末端および/または側方位置に、高温および/またはUV光の使用により三重項励起状態で水素を引き抜くことが可能な少なくとも1個の反応基R G aを有し、更に鎖の末端および/または側方位置に、R G aとは異なり、R G aと共反応性の少なくとも1個の反応基R G bとを含み、全重合体分子が平均的に少なくとも1個の反応基R G aおよび1個の反応基R G bを有する、1～100質量%の重合体または共重合体(I I a)と、

(I I b) 反応基(R G)を全く含まない、0～99質量%の1種類以上の熱可塑性またはイオン伝導性重合体または共重合体(I I b)と、を含む、99質量%を超過し、100質量%までの高分子材料(I I)を含み、重合体I I bの割合が0質量%であり、重合体I I aの割合が100質量%である以外の場合の組成物。

【請求項2】 重合体I I aがアクリラートまたはメタアクリラートの重合体または共重合体であり、ベンゾフェノン単位を有する反応基R G aと、ジヒドロシクロペンタジエン単位を有する反応基R G bを含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 重合体 I I b が、塩化ビニル、アクリロニトリルおよびフッ化ビニリデンの重合体または共重合体、塩化ビニルと塩化ビニリデンの共重合体、塩化ビニルとアクリロニトリルの共重合体、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの併用、フッ化ビニリデンと、ヘキサフルオロプロピレンと、フッ化ビニル、テトラフルオロエチレンおよびトリフルオロエチレンから選択される化合物との三元共重合体、およびポリウレタン、ポリTHF、ポリエチレンオキシド、溶剤溶性ポリオレフィンおよびこれらの共重合体、ポリビニルピロリドン、および重合体 I I a とは異なるポリアクリラートから選択される、請求項1または2に記載の組成物。

【請求項4】 重合体 I I a が、請求項2に記載の定義による重合体であり、重合体 I I b がフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体である、請求項1～3のいずれかに記載の組成物。

【請求項5】 少なくとも1層の、化合物 I b または化合物 I c を含有する請求項1～4のいずれかに記載の組成物を含む第一の層と、少なくとも1層の、固体 I a を含有し、化合物 I c および I b を含有しない請求項1～4のいずれかに記載の第二の層を含む複合素子。

【請求項6】 請求項1～4のいずれかに記載の組成物または請求項5に記載の複合素子を、固体電解質、セパレーター、電極、センサー、エレクトロクロミックウインドウ、ディスプレイ、キャパシター、イオン伝導性フォイルまたは機載バッテリー、静止装置用バッテリー、装置バッテリー、または電気装置用バッテリーを製造するために使用する方法。

【請求項7】 請求項1～4のいずれかに記載の組成物または請求項5に記載の複合素子を含む、固体電解質、セパレーター、電極、センサー、エレクトロクロミックウインドウ、ディスプレイ、キャパシター、イオン伝導性フォイルまたは機載バッテリー、静止装置用バッテリー、装置バッテリー、または電気装置用バッテリー。

【請求項8】 請求項7に記載の固体電解質、セパレーターもしくは電極、またはこれらの2種類以上の組み合わせを含む電気化学セル。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. <b>PCT/EP 99/05702</b>		
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C08F8/00 H01M10/40		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F H01M C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No.	
Y	DE 196 12 769 A (BASF AG) 2 October 1997 (1997-10-02) cited in the application page 2, line 1 - line 37 page 2, line 53 -page 3, line 3 page 3, line 12 -page 4, line 36 page 4, line 50 -page 5, line 9; claims 1-14	1-9
Y	US 5 558 911 A (R. BLUM) 24 September 1996 (1996-09-24) cited in the application the whole document	1-9
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>30 November 1999</b>		Date of mailing of the international search report <b>06/12/1999</b>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Petersilien 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040; Tx. 31 651 epo nl Fac. (+31-70) 340-3010		Authorized officer <b>Fermentier, W</b>

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter-  
national Application No.  
PCT/EP 99/05702

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	G. EISELE: "Mécanisme de photoréticulation de polymères contenant le motif dicyclopentadiène en présence et en absence de benzophénone." MACROMOL. CHEM. PHYS., vol. 197, May 1996 (1996-05), pages 1731-1756, XP000630364 page 1731 -page 1756	1-9
Y	DE 196 53 631 A (BASF COATINGS AG) 25 June 1998 (1998-06-25) the whole document	1-9
A	US 5 098 973 A (S. KOZUKA) 24 March 1992 (1992-03-24) claims 1-7	1
A	EP 0 377 199 A (BASF AG) 11 July 1990 (1990-07-11) claim 1	1
A	US 4 241 149 A (M. M. LABES) 23 December 1980 (1980-12-23) claims 1-11	1
A	EP 0 526 399 A (CIBA-GEIGY AG) 3 February 1993 (1993-02-03) claims 1-19	1
A	EP 0 666 607 A (HYDRO-QUEBEC) 9 August 1995 (1995-08-09) claims 1-19	1
A	EP 0 395 990 A (BASF AG) 7 November 1990 (1990-11-07) page 4, line 43 -page 6, line 17; claims 1-3	1
A	DE 44 33 290 A (LOHMANN GMBH) 21 March 1996 (1996-03-21) page 3, line 15 -page 5, line 8; claims 1-16	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members			Inter- national Application No		
			PCT/EP 99/05702		
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date		
DE 19612759 A	02-10-1997	AU 2292797 A	22-10-1997		
		CA 2250107 A	09-10-1997		
		CN 1220030 A	16-06-1999		
		WO 9737397 A	09-10-1997		
		EP 0890196 A	13-01-1999		
		ZA 9702672 A	28-09-1998		
US 5558911 A	24-09-1996	DE 4413436 A	19-10-1995		
		EP 0678562 A	25-10-1995		
DE 19653631 A	25-06-1998	WO 9828345 A	02-07-1998		
		EP 0946603 A	06-10-1999		
US 5098973 A	24-03-1992	JP 2857471 B	17-02-1999		
		JP 3079609 A	04-04-1991		
EP 377199 A	11-07-1990	DE 3844445 A	19-07-1990		
		AT 89837 T	15-06-1993		
		AU 619069 B	16-01-1992		
		AU 4733789 A	05-07-1990		
		CA 2005241 A	30-06-1990		
		ES 2055002 T	16-08-1994		
		FI 98921 B	30-05-1997		
		JP 2229810 A	12-09-1990		
		JP 2846014 B	13-01-1999		
		KR 139625 B	01-07-1998		
		US 5128386 A	07-07-1992		
US 4241149 A	23-12-1980	DE 3027014 A	05-02-1981		
		FR 2466874 A	10-04-1981		
		GB 2054255 A,B	11-02-1981		
		JP 56020177 A	25-02-1981		
		NL 8004149 A	22-01-1981		
EP 526399 A	03-02-1993	CA 2074668 A	30-01-1993		
		DE 59203814 D	02-11-1995		
		JP 5247401 A	24-09-1993		
		US 5420204 A	30-05-1995		
EP 666607 A	09-08-1995	US 5486435 A	23-01-1996		
		CA 2134955 A	26-07-1995		
		JP 7237258 A	12-09-1995		
		US 5622792 A	22-04-1997		
EP 395990 A	07-11-1990	DE 3914374 A	31-10-1990		
		CA 2013952 A	29-10-1990		
		DE 59004084 D	17-02-1994		
		JP 2305847 A	19-12-1990		
		JP 2898348 B	31-05-1999		
		US 5073611 A	17-12-1991		
DE 4433290 A	21-03-1996	DE 4447615 A	11-07-1996		

## フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
H 0 1 G	9/025	H 0 1 M	2/16 P
H 0 1 M	2/16		4/02 B
	4/02		10/40 B
	10/40	H 0 1 G	9/00 3 0 1 G
(81)指定国	EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I T, LU, MC, NL, PT, SE), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HR, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, L T, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, ZA		
(72)発明者	ブルーム, ライナー ドイツ、D-67069、ルートヴィッヒスハーフェン、リュディガーシュトラッセ、64		
(72)発明者	ケラー, ペーター ドイツ、D-66583、シュピーゼン-エルフェルスベルク、モーツアルトシュトラッセ、9		
(72)発明者	バウア, シュテファン ドイツ、D-67126、ホッホドルフ-アセンハイム、ハウプトシュトラッセ、65アー		
(72)発明者	ブロンステルト, ベルント ドイツ、D-67166、オターシュタット、ツアンダーシュトラッセ、35		

Fターム(参考) 4J002 AA023 BB01X BB023 BB113  
BC023 BC12W BDO4X BD05X  
BD14X BD143 BD153 BG04X  
BG05X BG07W BG10X BG13W  
BJ00W BJ00X BMO03 BPO3X  
CE003 CF01W CF03W CF03X  
CF04W CF04X CF10W CF19X  
CF22W CF23W CF27W CF27X  
CG00X CH02X CH03X CK02X  
CL003 CM01X CM013 CM043  
CN013 CN023 CP03X CP18X  
CQ01X DA016 DA026 DA036  
DC006 DE076 DE086 DE096  
DE106 DE116 DE136 DE146  
DE186 DE226 DE236 DE246  
DG026 DG066 DH046 DJ006  
DJ016 DJ046 DJ056 DK006  
DL006 FA003 FA006 FA016  
FA046 FA066 FDO20 GFOO  
GH00 GQ02  
4J100 AL08P BA02P BA12P BA15P  
BA22P BA37P BA38P BC43P  
CA01 HA53 HE44 JA43 JA44  
5H021 BB01 BB15 CC04 CC05 CC08  
EE02 EE03 EE04 EE05 EE06  
EE07 EE08 EE09 EE10 EE15  
EE23 EE25 EE27 EE31 HH01  
5H029 AJ14 AK03 AL07 AM03 AM05  
AM07 AM16 BJ04 BJ12 BJ13  
CJ02 DJ04 DJ13 DJ15 DJ16  
EJ01 EJ03 EJ04 EJ05 EJ06  
EJ08 EJ11 EJ12 EJ13 EJ14  
HJ05  
5H050 AA19 BA18 CA08 CB08 DA13  
DA19 EA23 EA24 EA28 FA04  
FA13 FA18 GA01 GA02 HA01  
HA05